CHEMICAL LIBRARY

1923. No. 10—12.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 106.

ZEHNTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Frankreich Fr. 38.—; Dänemark Kr. 13.50; England £ -12-; Finnland Marka 75.—; Holland fl. 7.50; Japan £ -12-; Italien Lire 45.—; Norwegen Kr. 15.—; Schweden Kr. 10.50; Schweiz Fr. 15.—; Spanien Pes. 15.—; U.S.A. $ 3.—

Inhalt.

Seite

H. Salkowski jun.: Über die β-Lactone der β-Oxybuttersäure und ihrer Alkylderivate, sowie die Abhängigkeit der β-Lactonspaltung von der Konstitution 253

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Berthold Rassow und Martin Wadewitz: Beiträge zur Kenntnis der Viscosereaktion 266

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese der Depside der Isoferulasäure . . . 333

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt: Über die Bildung von Diketocamphan (Ketocampher) und von Diketofenchan (Ketofenchon) bei der Oxydation des Camphers bzw. des Fenchons mit Chromsäure 336

Register für die zwei Bände des Jahrgangs 1922/23.

Autorenregister 348

Sachregister 351

Formelregister 362

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Über die β-Lactone der β-Oxybuttersäure und ihrer Alkylderivate, sowie die Abhängigkeit der β-Lactonspaltung von der Konstitution.[1])

Von

H. Salkowski jun.

(Eingegangen am 10. September 1923.)

A. Theoretischer Teil.

Es ist bekannt, daß die von J. Wislicenus[2]) und seinen Schülern H. Rohrbeck[3]) und C. Waldschmidt[4]) durch Reduktion des Acetessigesters und der α-monoalkylierten Acetessigester mit Natriumamalgam dargestellten Säuren β-Oxybuttersäure und α-monoalkylierten Oxybuttersäuren bei der trockenen Destillation in Wasser und ungesättigte α,β-Säuren zerfallen[5]):

$$CH_3—CH\,OH—H\,HC—COOH = CH_3—CH=CH—COOH + H_2O,$$

$$CH_3—CH\,OH—H\,RC—COOH = CH_3—CH=CR—COOH + H_2O.$$

Die α-dialkylierten β-Oxybuttersäuren können in dieser Art nicht zerfallen, weil sie am α-C-Atom keinen Wasserstoff tragen. R. Schnapp[6]) und C. I. Jones[7]) erhielten bei der Destillation solcher Säuren keine Crotonsäuren, sondern unter Zerreißung der Kohlenstoffkette Aldehyd und Dialkylessigsäuren:

$$CH_3—CHO\,H—CR_2—COOH = CH_3—CHO + CHR_2—COOH$$

---

[1]) Auszug aus der Dissertation des Verf. Münster 1919.

[2]) Ann. Chem. **149**, 205 (1869); **186**, 190 (1877).

[3]) Ann. Chem. **188**, 229 (1877).

[4]) Ann. Chem. **188**, 240 (1877).

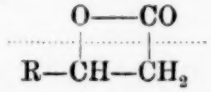
[5]) Fittig hat später nachgewiesen, daß sich hierbei als Nebenprodukte auch β,γ-ungesättigte Säuren bilden. Ann. Chem. **283**, 60 (1895).

[6]) Ann. Chem. **201**, 68 (1880).

[7]) Ann. Chem. **226**, 288 (1884).

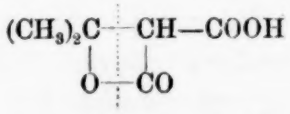
und zwar bei Temperaturen, bei denen im allgemeinen ein Zerreißen der Kohlenstoffkette noch nicht einzutreten pflegt.

Ein ebensolches Zerreißen der C-Kette bei gleich niederen Temperaturen wurde nun zuerst von E. Ott[1]) bei einer bestimmten Klasse von β-Lactonen nachgewiesen, während β-Lactone im allgemeinen beim Erhitzen in CO_2 und einen ungesättigten Rest zerfallen, wie zuerst A. Einhorn[2]) beobachtet hat:



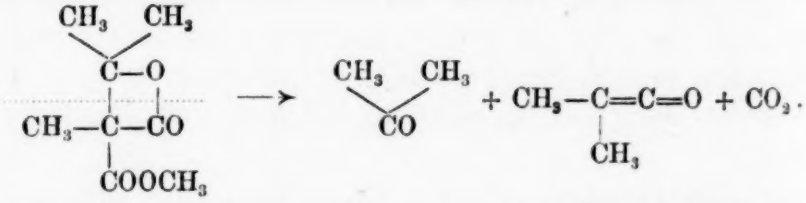
$$R{-}CH{=}CH_2 + CO_2.$$

Die gleiche Spaltung wies auch H. Staudinger[3]) an mehreren Beispielen nach. In der vorerwähnten Arbeit beschreibt Ott eine Klasse von Lactonen, die sich von dem Lacton der β-Oxyisopropylmalonsäure herleiten, welches beim Erhitzen ausschließlich Ketonspaltung zeigt:



$$(CH_3)_2CO + CO{=}CH{-}COOH.$$

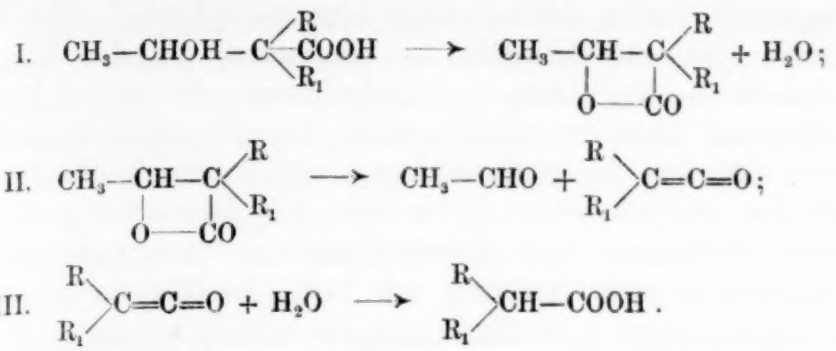
Der ungesättigte Rest $CO{=}CH{-}COOH$ zerfällt in H_2O und Kohlensuboxyd $CO{=}C{=}CO$. Genau so verhalten sich die α-bromierten und -methylierten Derivate dieser Lactonsäure und ihre Methylester. Der α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäuremethylester z. B. zerfällt in Aceton, Dimethylketen und Kohlensäure, die jedoch, wie sicher nachgewiesen wurde, nicht dem Lactonring, sondern der Estergruppe entstammt:



Es sollte nun untersucht werden, ob die oben beschriebene Spaltung der α-Dialkyl-β-oxybuttersäuren auf intermediäre Bildung eines β-Lactons zurückzuführen ist, das analog den β-Lactonen der β-Oxyisopropylmalonsäuren in Acetaldehyd und Dialkylketen zerfällt. Durch Addition des bei der Lacton-

[1]) Ann. Chem. **401**, 159 (1919).
[2]) Ber. **16**, 2211 (1883). [3]) Ber. **41**, 1356 (1908).

bildung abgespaltenen Wassers an das Dialkylketen würde dann der Reaktionsverlauf leicht zu erklären sein:



Zur Klärung dieser Frage wurden die β-Lactone der β-Oxybuttersäure, α-Äthyl-β-oxybuttersäure und α-Dimethyl-β-oxybuttersäure dargestellt und ihre pyrogene Zersetzung untersucht.

Der Weg zu den Lactonen führt über die entsprechenden β-Oxybuttersäuren und die zu deren Darstellung erforderlichen alkylierten Acetessigester. Über die Gewinnung der letzteren ist viel gearbeitet worden.[1]) Die Schwierigkeit liegt in der Trennung des unveränderten Acetessigesters und seiner beiden Substitutionsstufen voneinander. Die besten Ausbeuten haben Conrad[1]) und Limpach erhalten. Sie tragen den Acetessigester in Natriumäthylat ein, fügen eine entsprechende Menge Jodalkyl hinzu und erhitzen bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbade. Soll ein dialkylierter Ester dargestellt werden, so behandeln sie das monoalkylierte Produkt nochmals in gleicher Weise. Sie erzielten so Ausbeuten von 80—81% der Theorie. Bei dem Versuch, die dialkylierten Ester in einer Reaktion unter Anwendung der doppelten Menge Natriumäthylat und Jodalkyl darzustellen, bekamen sie dagegen nur Ausbeuten von 44—45%.

Ich habe zunächst versucht, wie die Alkylierung bei Anwendung eines anderen Halogenalkyls, und zwar Bromalkyls, verläuft, worüber außer einer kurzen Bemerkung Michaels (a. a. O.) keine Angaben vorliegen. Es zeigte sich, daß mit

[1]) J. Wislicenus, a. a. O.; M. Conrad und L. Limpach, Ann. Chem. **192**, 153 (1878); A. Michael, Ber. **38**, 2087, 2091 (1905); Locquin, Bull. [3] **31**, 757 (1904).

Bromalkyl — unter Zusatz einiger Tropfen Jodalkyl zur Einleitung der Reaktion — wohl α-monoalkylierte Acetessigester dargestellt werden können, nicht aber diäthylierte.[1]) Man vermeidet also mit Bromalkyl — abgesehen von der Kostenersparnis — die Bildung von Dialkylestern, die von den Monoalkylestern kaum zu trennen sind. Unveränderter Acetessigester läßt sich durch Ausschütteln mit Natriumbisulfitlösung, mit der ein alkylierter Ester sehr viel langsamer reagiert, leicht beseitigen. Nach diesem Verfahren wurde α-Äthylacetessigester in einer Ausbeute von 79% der Theorie erhalten.

Gelegentlich einer Darstellung von α-Dimethylacetessigester wurde die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeute dadurch erheblich gesteigert werden kann, daß man — in Umkehrung des Verfahrens von Conrad und Limpach — zum Acetessigester zuerst das Halogenalkyl hinzufügt und dann erst nach und nach das Natriumäthylat, wobei die auftretende Reaktionswärme durch Kühlen in Eiswasser beseitigt wird. Ist nach Eintragen alles Natriumäthylats noch nicht Neutralität eingetreten, so läßt man das Gemisch längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann erst auf dem Wasserbade bis zur Neutralität. Auf diese Weise konnte bei der Darstellung von Dimethylacetessigester in einer Operation eine Ausbeute von 66,7% an reinem Ester erzielt werden. Bei dem früheren Verfahren besteht dagegen die Gefahr, daß durch Erwärmen mit dem anfangs überschüssigen Natriumäthylat der Acetessigester und noch mehr seine Alkylderivate in 2 Mol. Essigester bzw. in 1 Mol. Essigester und 1 Mol. Alkylessigester gespalten werden. Diese unerwünschte Nebenreaktion, die — besonders bei dialkylierten Estern — leicht zur Hauptreaktion werden kann und die Ausbeute natürlich sehr vermindert, stellt eine Umkehrung der Acetessigestersynthese aus Essigester und Na-Äthylat dar:

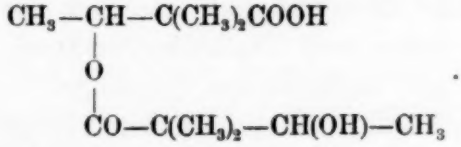
$$2\,CH_3{-}COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Es ist daher nicht zu verstehen, daß Locquin (a. a. O.) empfiehlt,

[1]) Wie Herr Prof. Ott mir mitteilt, entsteht jedoch nach neueren Versuchen von Herrn cand. chem. Finken auch mit Bromäthyl Diäthylacetessigester.

das Gemenge von Na-Äthylat und Acetessigester vor Eintragung des Jodalkyls einige Stunden stehen zu lassen.[1])

Noch vorhandener Monoalkylester kann durch Schütteln mit 20 prozent. Kalilauge aus dem Dialkylester beseitigt werden. Die Reduktion des Acetessigesters zu β-Oxybuttersäure verlief ohne Schwierigkeit und lieferte im Höchstfall 96%, die Reduktion des α-Äthylacetessigesters mit einem nur geringen Überschuß von Na-Amalgam lieferte dagegen nur 40% α-Äthyl-β-oxybuttersäure; das Reaktionsprodukt enthielt noch unveränderten Acetessigester, die Ausbeute dürfte sich daher durch Anwendung der zwei- bis dreifachen Menge Amalgam sicherlich noch erheblich steigern lassen. Die Reduktion des α-Diäthylacetessigesters zu Diäthyl-β-oxybuttersäure nach Schnapp (a. a. O.) gelang dagegen nicht; in einem Falle wurde — infolge der vorerwähnten spaltenden Wirkung des Alkalis — hauptsächlich Diäthylessigsäure und Essigsäure erhalten. Vielleicht wirken auch die beiden Äthylgruppen sterisch hemmend auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe. α-Dimethylacetessigester ließ sich leicht reduzieren, gab aber auch mit dem Doppelten bis Dreifachen der berechneten Menge Natriumamalgam nur etwa 30% der berechneten Menge α-Dimethyl-β-oxybuttersäure, und zwar infolge des Zerfalls eines großen Teils der Säure in Wasser und das Esteranhydrid



(Näheres im experimentellen Teil.)

Für die Darstellung der Lactone wurde der von H. Johansson[2]) zur Darstellung des β-Butyrolactons angegebene Weg gewählt. Johansson nimmt an, daß das β-Lacton als Zwischenstadium beim Übergang der β-Brombuttersäure in die Oxysäure auftritt:

I. CH_3–CHOH–CH–COOH + HBr = CH_3–CHBr–CH_2COOH + H_2O;

[1]) J. Wislicenus, Ann. Chem. 186, 193ff. (1877); A. Isbert, Ann. Chem. 234, 164 (1886); W. Dieckmann, Ber. 33, 2672 (1900).

[2]) Ber. 48, 1262 (1915).

$$\text{II.}\quad CH\text{-}CHBr\text{-}CH_2\text{-}COONa = CH_3\text{-}\overbrace{CH\text{-}CH_2\text{-}CO}^{O} + NaBr;$$

$$\text{III.}\quad CH_3\text{-}\overbrace{CH\text{-}CH_2\text{-}CO}^{O} + H_2O = CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}COOH.$$

Die Versuche, β-Brombuttersäure aus β-Oxybuttersäure durch Digerieren mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, oder auch durch längeres Erhitzen dieser Mischung im Einschmelzrohr auf 100° zu gewinnen, verliefen fast resultatlos; im letzteren Falle wurde hauptsächlich Buttersäure erhalten. Auch Behandlung des Natronsalzes mit Phosphortribromid oder -pentabromid und nachfolgende Verseifung des Säurebromids führten nur zu tränenreizenden, zähflüssigen Schmieren neben geringfügigen Mengen Brombuttersäure.

I. M. Loven und H. Johansson[1]) stellten β-Brombuttersäure durch Behandeln von Crotonsäure mit gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure dar:

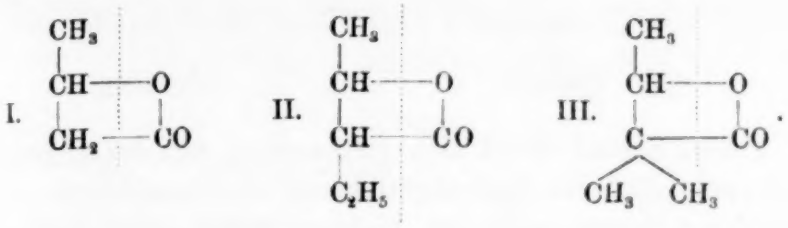
$$CH_3\text{—}CH{=}CH\text{—}COOH + HBr = CH_3\text{—}CHBr\text{—}CH_2\text{—}COOH.$$

Dieser Weg erwies sich als gangbar, gab aber nicht die von den Verff. angegebenen Ausbeuten. Dagegen wurde ein glatter Umsatz erzielt durch Einschmelzen von Crotonsäure (aus β-Oxybuttersäure durch Destillieren erhalten) mit flüssigem Bromwasserstoff und längeres Stehenlassen. Dasselbe Verfahren erwies sich auch als vorzüglich geeignet zur Darstellung der β-bromierten Mono- und Dialkylbuttersäure, bei letzterer unmittelbar aus der dialkylierten Oxysäure.

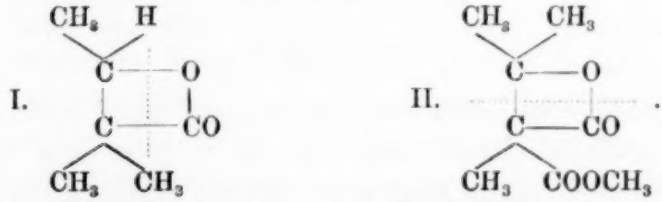
Die Überführung der bromierten Säuren in Lactone geschah nach dem von Johansson zur Gewinnung von β-Butyrolacton angewendeten Verfahren, d. h. Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Ausäthern (Näheres im experimentellen Teil). Er erhielt so nur geringe Mengen des Lactons; auch ich konnte höchstens 40% erhalten. Versuche, bessere Ausbeuten durch Behandlung der β-Brombuttersäure mit feuchtem Silberoxyd oder durch trockene Destillation ihres Silbersalzes zu erhalten, schlugen fehl. Die pyrogene Zersetzung der Lactone ergab in allen Fällen ausschließlich die Kohlensäurespaltung. Neben CO_2 entstand also aus β-Butyrolacton Propylen, aus

[1]) Ber. 48, 1256 (1915).

α-Äthylbutyrolacton Amylen, aus α-Dimethyl-β-butyrolacton Trimethylen:



Damit war erwiesen, daß das eigenartige Zerreißen der Kohlenstoffkette bei der trockenen Destillation der α-Dialkyl-β-oxybuttersäuren nicht auf die intermediäre Bildung eines β-Lactons zurückzuführen ist. War bei I. und II. die Spaltung die erwartete, so ist die Spaltung bei III. zunächst überraschend, da hier eine sehr weitgehende Analogie im Bau des Moleküls mit der die Ketonspaltung erleidenden Reihe der β-Oxyisopropylmalonsäurederivate vorliegt:



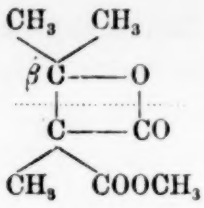
α-Dimethyl-β-butyrolacton

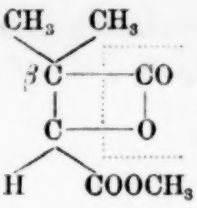
α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäuremethylester

Der Unterschied beider Körper besteht, von der Estergruppe bei II. abgesehen, darin, daß bei I. noch ein Wasserstoffatom an das β-Kohlenstoffatom gebunden ist, bei II. aber nicht. Daß wahrscheinlich dieses Wasserstoffatom und nicht die bei II. noch vorhandene Estergruppe für die Spaltungsrichtung ausschlaggebend ist, geht auch aus folgendem hervor.

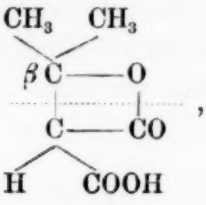
E. Ott[1]) ist durch Vergleichung des die Ketonspaltung erleidenden α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäuremethylesters (II) mit dem ganz ähnlich gebauten β-Lacton des Dimethyläpfelsäuremethylesters (III) zu dem Ergebnis gelangt, daß die Stellung der Carbonylgruppe bei diesen sehr ähnlichen Lactonen die Spaltungsrichtung bestimmen muß:

[1]) Ber. 48, 1350 (1915).

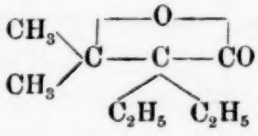
II. 

III. 

Dieser Schluß deckt sich vollkommen mit der allgemeinen Folgerung, daß die Spaltungsrichtung davon abhängt, ob das β-Kohlenstoffatom noch ein H-Atom trägt oder nicht; denn vertauscht man in III. die Carbonylgruppe mit der Oxygruppe, so erhält man einen Lactonsäureester, der an dem Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff mehr aufweist. Dieser Ester konnte zwar bisher nicht dargestellt werden[1]), die ihm zugrunde liegende β-Oxyisopropylmalonlactonsäure,

IV. 

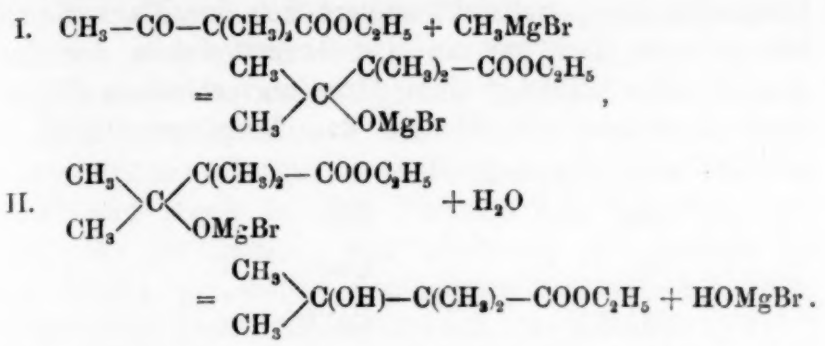
erleidet aber, wie schon erwähnt, ausschließlich Ketonspaltung. Die Wahrscheinlichkeit, daß nur die primäre bzw. sekundäre Natur des β-C-Atoms oder seine tertiäre Bindung die Richtung der β-Lactonspaltung bestimmt, mußte zur Gewißheit werden, wenn man durch Ersetzung des H-Atoms in der Verbindung I durch ein Alkyl die Spaltungsrichtung verändern und zur Ketonspaltung gelangen konnte. Es wurde versucht, aus Diäthylacetessigester durch Behandlung mit Magnesiummethylbromid einen solchen Ester zu gewinnen, aus dem durch Verseifung, Ersetzung der Oxygruppe durch Brom und Abspaltung von HBr das gewünschte Lacton



erhalten werden konnte. A. Slawjanow[2]) hat aus Dimethyl-

[1]) E. Ott, Ann. Chem. **401**, 167 (1913).
[2]) Chem. Zentralbl. **1907**, II, 134.

acetessigester den entsprechenden Oxyester dargestellt. Der Reaktionsverlauf ist nach ihm der folgende:

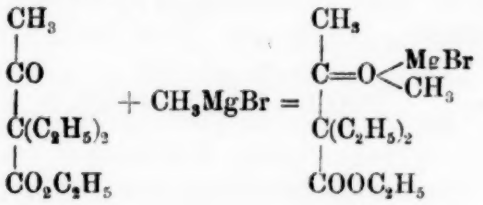


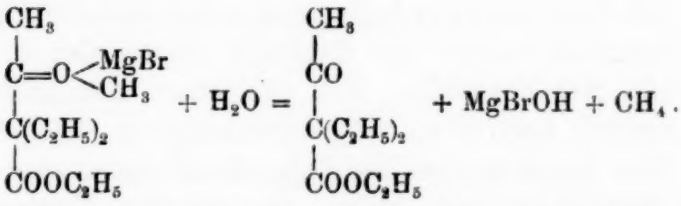
Es traten aber bei der Behandlung des Diäthylacetessigesters mit dem Grignard-Reagens erhebliche Schwierigkeiten ein. Äußerlich verlief die Reaktion glatt, aber es bildeten sich viele Nebenprodukte; der aus ihnen herausfraktionierte Ester enthielt noch etwa 50% unveränderten Diäthylacetessigester. Erst durch nochmalige Behandlung des so verunreinigten Esters gelang es, eine kleine, zu weiteren Versuchen nicht mehr ausreichende Menge des reinen Esters (Siedep.$_{10\,mm}$ 115 bis 117°) zu gewinnen. Immerhin zeigten die Versuche, daß eine Anlagerung des Grignard-Reagens an die Ketongruppe möglich ist und daß letztere anscheinend vor der Estergruppe reagiert. Grignard[1]) selbst konnte aus Diäthylacetessigester und Magnesiummethyljodid das erwartete Produkt nicht erhalten, sondern statt dessen Diäthylessigester und ein wenig eines aus dem Alkohol $(C_2H_5)_2$–CH–C(OH)$(CH_3)_2$ durch Wasserabspaltung entstandenen Olefins. Er arbeitete unter etwas anderen Bedingungen, wodurch der Reaktionsverlauf stark beeinflußt wird.

Noch deutlicher ergab sich eine derartig beschränkte Umsetzung eines Ketons mit einem Magnesiumhalogenid bei den Untersuchungen von J. v. Braun, K. Heider und E. Müller[2]), sowie von J. v. Braun und G. Kirschbaum.[3]) Sie konnten nachweisen, daß in ihrem Fall die Hemmung in dem Bau des stickstoffhaltigen Halogenalkyls begründet war. Diese Er-

[1]) Compt. rend. **134**, 850 (1902); Chem. Zentralbl. **1902**, I, 1198.
[2]) Ber. **50**, 1637 (1917).
[3]) Ber. **52**, 1725 (1919).

klärung trifft für den oben behandelten Fall nicht zu, der Grund liegt sicherlich in der geringen Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe; vielleicht addiert sich das Magnesiummethylbromid zum Teil nur an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe unter Bildung einer Oxoniumverbindung (I.), aus der beim Zersetzen mit Wasser das Ausgangsmaterial zurückgebildet wird (II):





Es wird zurzeit versucht, ein in der gewünschten Weise substituiertes Lacton auf anderem Wege darzustellen.

B. Experimenteller Teil.[1])

I. Darstellung der alkylierten Acetessigester. Es wurden folgende Siedepunkte beobachtet: α-Äthylacetessigester 85—87° (13 mm), α-Dimethylacetessigester 70° (10 mm). — Ein sehr gleichmäßiger Gasstrom von CH_3Br wird erhalten, indem man 400 g CH_3OH, 500 g H_2SO_4 und 600 g NaBr unter guter Kühlung mischt und dann ganz langsam erwärmt.

II. Bei der Darstellung der β-Oxybuttersäure, ebenso der homologen Säuren ist die alkalische Reaktion während des allmählichen Eintragens des Na-Amalgams öfters durch Säure abzustumpfen. Die entstandenen, bei 110° getrockneten Na-Salze wurden zunächst mit absolutem Alkohol extrahiert (Rückstand NaCl), die Lösung abdestilliert, der Rückstand unter 20 mm Druck bei 100° getrocknet (Ausbeute an Na-Oxybutyrat 96 % der Theorie) und, mit der berechneten Menge

[1]) Stark gekürzt.

50prozent. H_2SO_4 versetzt, in dem Extraktionsapparat für Flüssigkeiten von Fr. Kutscher und H. Steudel[1]) ausgeäthert. Produkt eine dickliche Flüssigkeit. Die α-Äthyl-β-oxybuttersäure ging größtenteils bei 123° (0,8 mm) über, der geringe Rückstand war vermutlich ein Anhydrid. Sie ist zähflüssig und erstarrt in fester Kohlensäure. Die α-Dimethyl-β-oxybuttersäure destillierte im Hochvakuum (0,02 mm) bei 108—110° und ergab bei der Titration das Mol.-Gew. 137 (ber. 132). Sie ist farblos, sehr zähflüssig und erstarrt bei längerem Stehen zu drusig vereinigten Krystallnadeln vom Schmp. 34°. Der Destillationsrückstand (das Esteranhydrid) ging unter 15 mm Druck größtenteils bei 180—215°, bei nochmaliger Destillation bei 200—203° über. Das ganz leicht gelbliche Destillat ist so zähflüssig, daß es ohne Erwärmen nicht umgegossen werden kann. Die Mol.-Gew.-Bestimmung durch Gefrieren seiner Benzollösung gab viel zu hohe Werte (bis 1086, ber. für $C_{12}H_{22}O_6$ 246), so daß wohl nur eine colloidale Lösung vorlag[2]), die Siedepunktserhöhung in Aceton aber die richtige Zahl (gef. 245). Das Anhydrid ist daher aus 2 Mol. der Säure durch Austritt von 1 Mol. H_2O entstanden. Es erstarrt in Eis–Kochsalzmischung nicht, löst sich nicht in heißem Wasser, wird aber durch Alkali leicht in die Oxysäure übergeführt.

III. Über die Darstellung der bromierten Buttersäuren ist das Wesentlichste schon im ersten Teile gesagt worden. Hier sei noch bemerkt, daß das Bromwasserstoffgas durch direkte Vereinigung der Elemente mit Hilfe einer schwach erhitzten Platinspirale als Katalysator dargestellt wurde. Die β-Brombuttersäure (Ausbeute 97 %) zeigte den Siedepunkt$_{9-10}$ 110—111°, die α-Äthyl-β-brombuttersäure war eine gelbe dickliche, in Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit vom Siedep.$_{15-16}$ 140—143°. Ausbeute 83 %. Die α-Dimethyl-β-brombuttersäure ging größtenteils bei 115° (0,2 mm) über und erstarrte sogleich zu bräunlichen Nadeln vom Schmp. 42°. Bei der Titration wurde das Doppelte der

[1]) Z. f. physiolog. Chem. 39, 473; Chem. Zentralbl. 1903, II, 1450.

[2]) Ähnliche Fälle sind von E. Ott, Dissertation, Straßburg (1909) und von H. Staudinger und E. Ott, Ber. 41, 2210, 3829, an den Anhydriden der Dimethyl- und Diäthylmalonsäure beobachtet.

berechneten Menge Alkali verbraucht infolge einer Spaltung des zuerst gebildeten Na-Salzes in NaCl und Lacton und Überführung des letzteren durch das zweite Mol. Alkali in Dimethyl-β-oxybuttersäure.

IV. Für die Darstellung der Lactone aus den β-Brombuttersäuren wurden diese mit doppeltnormaler Sodalösung bis zur ebenalkalischen Reaktion versetzt, das Gemisch sofort mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, dann zu wiederholten Malen je $^1/_2$ Stunde lang auf 40—50° erwärmt, abgekühlt und erneut ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge wurden — einzeln — sofort über Chlorcalcium sorgfältig getrocknet, dann vereinigt, der Äther abdestilliert, der Rückstand fraktioniert. Das β-Butyrolacton (Ausbeute 40 %) ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die in Eis–Kochsalzmischung nicht erstarrt. Siedep.$_{9\,mm}$ 56—58°. Das α-Äthyl-β-butyrolacton[1]) ging größtenteils bei 75° (13 mm) über. Ausbeute gering, höchstens 14 %. Das α-Dimethyl-β-butyrolacton ging bei 63—65° (14 mm) über (0,6 g aus 6,5 g Dimethyl-β-brombuttersäure = 16 %). Die Gefrierpunktserniedrigung seiner Lösung in Benzol ergab das Mol.-Gew. 107 (ber. 114).

V. Die pyrogene Zersetzung der Lactone wurde in einem eingehend beschriebenen evakuierten Glasapparat ausgeführt, der mit Absorptionsapparaten und einer Töpler-Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand. Nachdem eine gewogene Menge Lacton eingeführt war, wurde eine langgezogene Platinspirale luftdicht eingesetzt, die bis 5 cm vom Boden hineinreichte und später durch einen Strom zur hellen Rotglut gebracht wurde. Nach vollständiger Evakuierung wurde das anfangs stark abgekühlte Lacton sehr langsam angewärmt. Die Dämpfe des Lactons strichen über die Platinspirale und zerfielen in lauter gasförmige Produkte, die gasanalytisch untersucht wurden. Die Analysenergebnisse lassen sich auszüglich nicht wiedergeben.

1. Die pyrogene Zersetzung des β-Butyrolactons lieferte ein Gemenge von Propylen und Kohlensäure zu gleichen Raum-

---

[1]) Dasselbe ist inzwischen von Hj. Johansson und S. M. Hagman beschrieben worden in Ber. 55, 647 (1922).

teilen neben kleineren Anteilen von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen, die aus Wasserstoff und einem Paraffin zu bestehen schienen.

2. Bei der Zersetzung des Äthylbutyrolactons strichen die Gase zunächst durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr, in welchem sich Kohlensäure und Amylen verflüssigten. Später wurde die flüssige Luft durch ein Gemisch von flüssiger Luft und Alkohol ersetzt und die Kohlensäure bei -100^0 bis -85^0 abdestilliert und über Quecksilber aufgefangen. Die in stärkerem Maße als bei 1. auftretenden Nebenprodukte ließen wieder Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe erkennen. Die abdestillierte Kohlensäure betrug 73 ccm (ber. 80), das Amylen wurde durch seinen Geruch und den Siedep. 178^0 des daraus dargestellten Bromids $CH_3—CHBr—CHBr—C_2H_5$ identifiziert.

3. Die pyrogenen Zersetzungsprodukte des Dimethyl-β-butyrolactons passierten zunächst eine mit Anilin und Xylol beschickte Spiralwaschflasche, um etwa entstandenes Dimethylketen zurückzuhalten, das hierdurch in Anilid verwandelt worden wäre; dann eine Flasche mit starkem Barytwasser zur Absorption der Kohlensäure und wurden dann über Quecksilber aufgefangen. Sie waren brennbar und rochen stark nach Olefinen. Anilid war nicht entstanden. Bei einem zweiten Versuch passierten die gasförmigen Produkte zunächst ein durch flüssige Luft gekühltes U-Rohr; der Rest wurde über Quecksilber aufgefangen, er bestand aus 7,3 ccm Kohlenoxyd und 65 ccm Kohlenwasserstoffen + Wasserstoff. In dem U-Rohr blieb nach dem Abdestillieren der Kohlensäure ein flüssiges Olefin zurück, das nach seinem Siedep. 36—37° und dem seines Bromadditionsproduktes (etwa 180°) als Trimethyläthylen $(CH_3)_2=C=CH—CH_3$ erkannt wurde.

VI. Über die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von Lactonen, die am β-Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff mehr tragen, ist bereits im ersten Teil berichtet worden.

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Beiträge zur Kenntnis der Viscosereaktion.

Von

Berthold Rassow und **Martin Wadewitz.**

(Eingegangen am 10. August 1923.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden zur Klärung einer Reihe von Fragen nach der Entstehung und dem Verhalten der Viscose[1]) unternommen, die wenigstens in den Veröffentlichungen der verschiedenen, auf diesem Gebiet tätigen Forscher noch keine endgültige Antwort gefunden haben. Den Fabriken, die diese zurzeit wichtigste Kunstseideart herstellen, dürfte vieles davon geläufig sein.

Die ganze Folge der Vorgänge bei der Darstellung der Viscosekunstseide läßt sich in sechs Hauptreaktionen einteilen:

1. Darstellung der Alkalicellulose.

Das Cellulosematerial wird mit starker Natronlauge, die etwa 18—20% Natriumhydroxyd enthält, getränkt und die überschüssige Flüssigkeit nach einiger Zeit abgepreßt.

2. Altern der Alkalicellulose.

Die abgepreßte Fasermasse bleibt in geschlossenen Gefäßen einige Tage sich selbst überlassen; dabei tritt eine Veränderung der inneren Beschaffenheit der Alkalicellulose ein.

3. Sulfidieren.

Auf die gealterte Alkalicellulose läßt man Schwefelkohlenstoff einwirken. Nach einigen Stunden entsteht der Dithiokohlensäureester der Cellulose als gelbe gequollene Masse.

4. Lösen.

Das gelbe Produkt wird mit verdünnter Alkalilauge gelöst.

---

[1]) Vgl. Cross, Bevan u. Beadle, brit. Pat. 8700/1892; Ber. 26, 1090 (1893); Cross u. Bevan, „Cellulose" S. 31; Ber. 34, 1513 (1901).

5. Reifen.

Die entstandene Lösung bleibt bei niederer Temperatur einige Tage stehen; sie erleidet dabei wieder eine innere Umwandlung, die mit einer Veränderung der Viscosität verbunden ist.

6. Ausfällen.

Die Lösung koaguliert nach einiger Zeit freiwillig und scheidet Hydratcellulose aus. Durch Zusatz von Salzen kann dieser Vorgang beschleunigt werden. Läßt man die Lösung in verdünnte Mineralsäuren einfließen, so erfolgt augenblicklich die Ausscheidung der Hydratcellulose.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden wir von Untersuchungen berichten, die wir über die Einwirkung von Alkali auf Cellulose angestellt haben.

Im zweiten Teil wird der Einfluß des Ausgangsmaterials und der Art der Herstellung auf die Viscosität der Viscoselösungen untersucht werden. Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen wurde Baumwolle als der zurzeit typischste Vertreter der Cellulose gewählt.

Erster Teil.

Über Alkalicellulose.

Allgemeines.

I. Bildung der Alkalicellulose.

Die Bildung der Alkalicellulose erfolgt bei der Einwirkung von starker Alkalilauge auf Cellulose in der Kälte. Die Fasern werden bei diesem Vorgange glasig durchscheinend, sie quellen und nehmen Natriumhydroxyd aus der Lauge auf. Zuerst wurde diese Erscheinung von Mercer beobachtet. Die Mercerisation hat nicht nur Wichtigkeit für die Darstellung der Viscose, sondern auch für sich allein zur Erzielung der Glanz- und Crèpeeffekte auf Baumwollgarnen und -geweben.

Über den Verlauf der Reaktion sind die Meinungen der Forscher geteilt. Die einen wollen nur eine physikalische Adsorption, wie man sie häufig bei Kolloiden beobachtet, gelten lassen, die anderen treten für eine chemische Ver-

bindung nach stöchiometrischen Verhältnissen zwischen Cellulose und Alkali ein.[1]) Wenn man eine Verbindung annimmt, sind wieder zwei Fälle zu unterscheiden. Es kann eine Molekülverbindung, etwa von der Formel $C_6H_{10}O_5.NaOH$ oder eine Substitution von Wasserstoffatomen durch ein Natriumatom in Betracht kommen; die Formel $C_6H_9O_4.ONa$ würde dafür ein Bild geben.

Die Darstellung der Alkalicellulose in chemisch reinem Zustande ist zurzeit nicht möglich, da die üblichen Methoden der Reindarstellung hier versagen; darauf hat auch Karrer hingewiesen.[2]) Man kann also nur auf Umwegen dem Ziele näher kommen. Hierbei lassen sich drei Wege einschlagen, die wir als präparativen, als analytischen und als direkten Weg bezeichnen möchten.

A. Präparative Methode.

Die präparative Methode ist zuerst von dem Amerikaner Gladestone benutzt worden. Er behandelte Baumwolle mit der üblichen Mercerisierlauge von 18 und mehr Prozent Natriumhydroxyd, preßte scharf ab und wusch dann die gequollene Fasermasse mit Alkohol aus. Aus den Angaben Gladestones kann man allerdings nicht ersehen, ob er mit wirklich absolutem Alkohol gearbeitet hat.[3]) Da seine Resultate bei Anwendung von etwa 30% Natriumhydroxyd enthaltenden Laugen mit Werten übereinstimmten, die sich für eine Formel $(C_6H_{10}O_5)_2.NaOH$ errechnen, nahm er ohne weiteres das Bestehen einer Verbindung an, und seine Formel ist kritiklos in fast alle ältere Werke übernommen worden. Hübner und Teltscher[4]) konnten jedoch beim Nacharbeiten der Versuche von Gladestone dessen Ergebnisse nicht bestätigen. Durch Auswaschen der Alkalicellulose mit großen Mengen absoluten Alkohols erreichten sie bei genügend langer Zeitdauer eine Abnahme des Alkaligehaltes, die weit unter dem stöchiometrischen Verhältnis, das Gladestone gefunden hatte, liegt.

---

[1]) Literatur bei Karrer, Cellulosechemie 2, 126 (1921).
[2]) Cellulosechemie 2, 126 (1921).
[3]) Jahresber. der Chem. 5, 823 (1852).
[4]) Hübner u. Teltscher, Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 641 (1909).

In neuester Zeit hat Karrer die Versuche von Gladestone wiederholt; er findet die Angaben Gladestones bestätigt, daß eine Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2.NaOH$ besteht.[1])

Es steht fest, daß man mit Alkohol einen Teil des Alkalis aus dem mit Lauge getränkten Faserstoff leicht entfernen kann, während ein anderer fester gebunden bleibt. Bei unseren Versuchen fanden wir, daß die Menge Alkali, die man durch die einzelnen Portionen Waschalkohol auswaschen kann, mit dem Fortschreiten des Auswaschens immer geringer wurde und schließlich ein fast konstantes Minimum erreichte, wenn man Temperatur und Zeitdauer der einzelnen Waschungen nicht variiert. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt reichlichere Lösung des Alkalis, und daher ist es auch erklärlich, daß man durch Extrahieren im Soxhletapparat, in dem die Temperatur des Waschgutes beim Extrahieren mit Alkohol etwa 50—55° beträgt, fast alles Alkali wieder auswaschen kann. Ebenso übt die Zeit, während welcher der Alkohol mit der Fasermasse in Berührung bleibt, einen Einfluß auf die Menge des ausgewaschenen Alkalis aus. Der Alkohol, der sich über der Alkalicellulose befindet, ist bei einer Einwirkungszeit von 5 Minuten praktisch alkalifrei, während er nach 10 Stunden durch Phenolphtalein stark gerötet wird.

Alkohol ist also der Verbindung Alkalicellulose gegenüber nicht vollkommen indifferent. Er reagiert damit und spaltet sie, analog wie das durch Wasser geschieht. Während durch Wasser aber der Zerfall der Verbindung fast augenblicklich erfolgt, tritt er beim Äthylalkohol sehr langsam ein, und die Reaktion verläuft nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht. Der Methylalkohol nimmt auch hier eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Stoffen ein. Man kann die Spaltungsreaktion durch Alkohol als „Alkohollyse“ bezeichnen. Diese Beobachtungen erklären auch die Ergebnisse von Hübner und Teltscher. Sie haben die Alkalicellulose wochen- und monatelang mit ziemlich großen Quantitäten Alkohol ausgewaschen. Hierbei schreitet die Alkohollyse immer weitert fort. Die genannten Forscher bekamen daher bei diesen Versuchen schließlich so geringe Mengen Alkali an die Cellulose gebunden, daß

[1]) Cellulosechemie 2, 126 (1921) und Helv. 4, 811 (1921).

sie keine molaren Verhältnisse fanden und deshalb die Existenz einer Verbindung bestritten. Trotzdem kann diese bestehen; sie wird nur durch das zu weitgehende Auswaschen wieder zerstört.

Um die Alkalimenge zu bestimmen, die tatsächlich fester mit der Cellulose gebunden ist, wählten wir die Bedingungen für das Auswaschen so, daß störende Einflüsse möglichst hintangehalten wurden; aber vollkommen beseitigen lassen sie sich nicht. Man bekommt immer nur Näherungswerte, die der Wirklichkeit um so mehr entsprechen, je besser man beim Unterbrechen des Auswaschens den Punkt trifft, in dem gerade der Zerfall der Verbindung beginnt. Wenn wir die Resultate der Versuche ansehen, die unter Anwendung von gewissen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden, so finden wir, daß mit steigender Konzentration der angewandten Lauge auch die Menge des gebundenen Alkalis steigt. Es bildet sich in dem System Cellulose + Natriumhydroxyd + Wasser + Alkalicellulose ein Gleichgewicht aus, daß durch Verringerung des Wassergehaltes zugunsten der Alkaliverbindung verschoben wird.

$$C_6H_{10}O_5 + NaOH \underset{\longleftarrow}{\overset{H_2O}{\longrightarrow}} C_6H_{10}O_5.NaOH\,.$$

Eine solche Verschiebung tritt besonders dann ein, wenn man der feuchten Alkalicellulose durch Trocknung das ihr anhaftende Wasser entzieht. Beim Auswaschen von getrockneten Produkten findet man größere Mengen gebundenen Alkalis als bei den Proben, die gleich in feuchtem Zustande mit Alkohol behandelt werden. Bei allen Versuchen konnten wir aber nie Werte finden, die mit den Resultaten von Gladestone und von Karrer übereinstimmen. Beide behaupten die Existenz einer Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2.NaOH$. Die Ergebnisse unserer Versuche machen dagegen alle das Bestehen einer Verbindung $C_6H_{10}O_5.NaOH$ wahrscheinlich.

Statt Natriumhydroxyd in Wasser versuchten wir auch Natriumalkoholat in Alkohol zur Bildung der Alkalicellulose zu verwenden; hierbei fand aber keine Aufnahme von Alkali durch Cellulose statt. Fügt man jedoch dem System Wasser hinzu, so bildet sich Natronlauge und durch die Anwesenheit des Alkohols wird das Gleichgewicht des Systems zugunsten der Verbindung verschoben. Auf die Tatsache, daß die Cellulose

aus alkoholischer Natronlauge mehr Alkali aufnimmt als aus wäßriger, hat zuerst Briggs hingewiesen.[1])

B. Analytische Methode.

Die analytische Methode beruht auf der Bestimmung der Konzentrationsänderung, die zwischen der angewandten und der abgepreßten Mercerisationslauge entsteht. Sie soll zuerst von Mercer zur Untersuchung der nach ihm benannten Produkte benutzt worden sein.[2]) In neuerer Zeit haben Vieweg[3]), Miller[4]) und Haupt[5]) nach dieser Methode gearbeitet. Briggs benutzt sie ebenfalls, um Schlüsse auf den Hydratationsgrad der Cellulosesorten zu ziehen; er modifiziert sie nur, wie schon erwähnt wurde, durch Verwendung alkoholischer Natronlauge.

Läßt man Natronlauge über Cellulose fließen oder taucht man Cellulose in Natronlauge ein, so ändert sich der Titer der Lauge. Vieweg hat solche Versuche systematisch für Laugen von verschiedenen Konzentrationen ausgeführt und dabei Resultate bekommen, aus denen er auf die Existenz einer Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 . NaOH$ schließt. Unsere Beobachtungen bestätigen diesen Befund Viewegs nicht. Die Aufnahme des Natriumhydroxyds durch die Cellulose ist abhängig von der Konzentration der Laugen und bei gleicher Konzentration wieder von der Temperatur. Die Zeit hat keinen oder doch nur einen unbedeutenden Einfluß. Außerdem kommt noch der Zustand des angewandten Materials in Betracht; an und für sich gleiches Rohmaterial nimmt je nach dem Ursprung und der Vorbehandlung verschiedene Mengen Alkali auf. Auf dieses Verhalten gründen Vieweg und Briggs ihre Methoden zur Bestimmung des Hydratationsgrades der Cellulose.

Wenn man die Resultate aus den einzelnen Versuchen als Schaubild aufzeichnet, bekommt man je nach Temperatur und Material verschiedene Kurven, die nicht mit Viewegs Ergebnissen übereinstimmen. Sie nähern sich vielmehr sämtlich einem Maximalwert, der der Formel $C_6H_{10}O_5 . NaOH$ entspricht.

---

[1]) Chem.-Ztg. **34**, 455 (1910).
[2]) Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 41.
[3]) Ber. **40**, 3876 (1907). [4]) Ber. **40**, 4903 (1907).
[5]) Färb.-Ztg. **25**, 173.

C. Direkte Methode.

Bekanntlich raegieren Alkohole mit metallischem Natrium unter Bildung von Natriumalkoholat und Entwicklung von Wasserstoff. Der Gedanke, die Alkoholnatur der Cellulose durch diese Reaktion zu beweisen, wurde von Heuser in seinem „Lehrbuch der Cellulosechemie“ S. 13 ausgesprochen. Heuser schreibt: „Hier sei gleich erwähnt, daß die typische Alkoholatreaktion, also die Einwirkung von metallischem Natrium auf Cellulose experimentell noch nicht versucht worden ist. Immerhin wäre die Ausführung denkbar. Hierbei müßte Wasserstoff entwickelt werden. Erst wenn dieser nachgewiesen worden ist, wäre die Reaktion als typische Alkoholatbildung aufzufassen.“

Die Alkoholate der flüssigen Alkohole lassen sich leicht mit Hilfe von metallischem Natrium darstellen. Bei festen Alkoholen, z. B. Zuckern, sind in der Literatur keine Angaben von ihrem Verhalten metallischem Natrium gegenüber zu finden. Wir konnten einige Male bei der Reaktion von Natrium mit geschmolzenen Zuckern beginnende Gasentwicklung nachweisen. Cellulose hingegen reagiert nicht mit Natrium, auch wenn man sie erhitzt. Hier scheint sich der alte Satz „corpora non agunt, nisi fluida“ zu bewahrheiten. Die direkte Methode führt also zu keinem Erfolg.

Ein wesentlicher Einfluß bei der Aufnahme von Alkali durch Cellulose kommt dem angewandten Fasermaterial zu. Die Cellulose ist wohl chemisch eine Einheit, die nach Karrers Untersuchungen aus dem Anhydrozucker Cellosan aufgebaut ist.[1]) Aber man weiß weder Genaues über die Molekülgröße, noch über die Zusammensetzung der Moleküle zu größeren Bauelementen (Micellen), noch über die Einwirkung, die Chemikalien bei der Isolierung hervorrufen. Die Cellulose ist ein kolloides Gebilde, und deswegen sind bei ihren Untersuchungen auch die Eigenschaften der Kolloide zu berücksichtigen. Sie quillt, zeigt Oberflächenerscheinungen, gibt kolloide Lösungen usw.

Es ist wohl anzunehmen, daß neben der chemischen

[1]) Helv. 5, 187 (1922).

Reaktion, die durch genügend Beispiele gesichert ist, auch Adsorptionserscheinungen beim Einwirken von Alkali auf Cellulose eintreten, und daß sich dann beide Erscheinungen überlagern und gegenseitig verschleiern. Die Ansicht, daß der ganze Vorgang nur als Adsorptionserscheinung aufzufassen sei, wird eigentlich schon durch den Alkoholcharakter der Cellulose widerlegt. Typische Beweise für das Bestehen einer Verbindung zwischen Alkali und Cellulose sind die Bildung des Dithiokohlensäureesters und des celluloseessigsauren Natriums.[1])

Aus diesem chemischen Verhalten geht hervor, daß Alkali auf Cellulose unter Bildung einer oder mehrerer Verbindungen einwirkt. Die entstandene Verbindung befindet sich mit den Ausgangskomponenten in einem Gleichgewicht, das abhängig ist von der Konzentration der Laugen, der Temperatur und dem Ausgangsmaterial. Der Vorgang der Bildung einer Verbindung wird durch Begleiterscheinungen, die in das Gebiet der Kolloidwissenschaften gehören, kompliziert.

Bei der Regeneration aus der Verbindung resultiert aber die Cellulose nicht in ihrem ursprünglichen Zustande. Behandelt man sie mit schwachen Laugen, so tritt kaum eine Änderung ein; werden doch mit Hilfe von verdünnter Natronlauge verschiedene Zellstoffsorten isoliert und gereinigt. Stärkere Laugen rufen den Mercerisationseffekt hervor, der die Cellulose zwar fester und glänzender, aber auch reaktionsfähiger und hygroskopischer macht.

II. Altern der Alkalicellulose.

Wenn man feuchte Alkalicellulose, die von der überschüssigen Lauge befreit ist, längere Zeit in geschlossenen Gefäßen stehen läßt, tritt eine Veränderung ihrer Beschaffenheit ein, die sich durch verschiedene Merkmale äußert. Für diese Änderung möchten wir den Namen „Altern“ vorschlagen, der für ähnliche Erscheinungen schon gebräuchlich ist. Von Waentig[2]) wird der Vorgang mit „Reifen“ bezeichnet; da man aber unter „Reifen“ die Veränderung versteht, die die Viscoselösungen beim Stehen erleiden, kann die Anwendung dieses

[1]) D.R.P. 332203 Kl. 12o der Deutschen Celluloidfabrik Eilenburg.
[2]) Textilforschung 3, 154 (1921).

Ausdruckes für den hier in Betracht kommenden Vorgang leicht Mißverständnisse herbeiführen.

In der Technik wird das Altern der Alkalicellulose in größtem Maßstabe benutzt, um eine leichter lösliche und dünner flüssige Viscose zu erhalten. Becker[1]) schreibt: „Die Alkalicellulose wird auf das Dreifache des Gewichtes des angewandten Zellstoffes abgepreßt und dann in geschlossenen Gefäßen stehen gelassen."

Margosches[2]) gibt die erste Zusammenstellung über den Alterungsvorgang: „Vorsichtsmaßregeln zur Aufbewahrung der Alkalicellulose. Man muß den Luftzutritt zur Alkalicellulose vermeiden. Das Alkali wirkt auf die Cellulose allmählich ein, indem es dieselbe in Substanzen von geringerem Molekulargewicht spaltet. Dieser Prozeß geht nun um so rascher vor sich, je höher die Temperatur ist, und trägt selbst exothermischen Charakter. Bei Temperaturen unter 15° gehen die Veränderungen sehr langsam vor sich, so daß 10 Tage nach ihrer Herstellung noch keine erhebliche Veränderung der Eigenschaften des Produktes stattgefunden hat; dagegen ist bei 20 bis 30° die Grenze der Haltbarkeit schon in 3 Tagen erreicht." Wir haben jedoch gefunden, daß auch bei Temperaturen unter 15° sehr merkliche Änderungen der Eigenschaften des Produktes eintreten.

Ost stellte die Unterschiede zwischen „junger" und „alter" Alkalicellulose viscosimetrisch fest.[3])

In neuester Zeit hat Waentig[4]) in einer Arbeit über den Einfluß der mechanischen Zerkleinerung von Zellstoffen auf den Alterungsprozeß hingewiesen und viscosimetrisch gemessen und verglichen.

Das schnelle typische Altern tritt nur bei Alkalicellulose ein, die von der überschüssigen Lauge abgepreßt ist, während Cellulose, die in viel Lauge aufbewahrt wird, kaum eine Änderung ihrer Eigenschaften erfährt. Das Altern hängt also mit einem bestimmten Verhältnis zusammen, in dem sich Cellulose, Alkali und Wasser befinden. Wenn man Alkali-

[1]) Die Kunstseide, Halle 1912, S. 270.
[2]) Die Viscose, Leipzig 1906, S. 41.
[3]) Ann. Chem. 382, 352 (1911).
[4]) Textilforschung 3, 154 (1921).

cellulose, die mit 10 prozent. Lauge hergestellt wird, auf das dreifache Gewicht der angewandten Cellulose abpreßt, besteht etwa das Verhältnis von 100 Cellulose zu 50 Natriumhydroxyd, zu 150 Wasser.

Äußerlich ist eine gealterte Alkalicellulose von einer frischen nicht zu unterscheiden. Bei mikroskopischer Betrachtung fanden wir, daß sich das fortgeschrittene Stadium der Alterung an dem Bruchbild der Faser erkennen läßt. Mercerisierte Baumwollfasern zeigen eine glatte Bruchfläche, die Fasern der gealterten Alkalicellulose weisen dagegen einen gezackten Bruch auf. Die physikalischen Eigenschaften erfahren ebenfalls durch das Altern starke Änderungen. Elastizität und Bruchfestigkeit nehmen beträchtlich ab.

Eine gute Unterscheidungsmethode von frischer und gealterter Alkalicellulose konnten wir in der Trocknung des Produktes unter siedendem Toluol feststellen. Die frisch abgepreßten Alkalicellulosen zeigen dabei eine hellgelbe Farbe, ohne daß die Zeitdauer der Einwirkung der Lauge einen Unterschied herbeiführt. Die gealterten Alkalicellulosen werden mit Zunahme der Alterungszeit bei diesem Trocknungsvorgang schmutziggelb, gelbbraun bis braun. Diese Farbunterschiede deuten auf eine allmähliche Zersetzung der Alkalicellulose durch das Altern hin.

Ferner fanden wir, daß man beim Befreien der gealterten Alkalicellulose vom Alkali geringere Ausbeuten an regenerierter Cellulose bekommt, als wenn man denselben Prozeß mit frischer durchführt. Durch das Altern bilden sich also mehr alkalilösliche Bestandteile, die beim Auswaschen mit in Lösung gehen. Auch dieser Vorgang läßt auf einen Abbau der Cellulose schließen. Wir vermuteten nun, daß dieser Abbau oxydativer Art sei, da ja bei höheren Temperaturen Alkalien oftmals oxydierend wirken. Zum Nachweis der dabei entstehenden Oxycellulose benutzt man bekanntlich die Bestimmung der Kupferzahl nach Schwalbe. Eine Änderung der Kupferzahlen der bloß mercerisierten und der gealterten Baumwolle gegenüber der unbehandelten war jedoch nicht festzustellen. Auch die Laugen und Waschwässer, die von der Cellulose bei der Regeneration abgepreßt wurden, zeigten keine Unterschiede in der Kupferzahl. Ein oxydativer oder auch

nur hydrolytischer Abbau der Cellulose kommt somit beim Altern nicht in Frage.

Das Altern erhöht die Reaktionsfähigkeit der sonst so trägen Cellulose. Diese Eigenschaft zeigt sich vor allem bei der Bildung von Viscose, von Celluloseestern, -äthern und sonstigen Verbindungen, die über Alkalicellulose als Zwischenprodukt dargestellt werden. Regeneriert man aus der gealterten Alkalicellulose die Cellulose, so zeigen die aus solchem Material gebildeten Ester größere Löslichkeit, als die Ester, die aus mercerisierter Cellulose hergestellt werden. Wir führten gewöhnliche, mercerisierte und gealterte Baumwolle in Schießbaumwolle über und untersuchten die Löslichkeit der den gleichen Stickstoffgehalt aufweisenden Produkte in Äther-Alkohol. Nicht vorbehandelte Schießbaumwolle löst sich nicht darin, mercerisierte löste sich zum Teil, und das Produkt aus gealterter Cellulose ging restlos in Lösung.

Der deutlichste Unterschied zwischen junger und gealterter Alkalicellulose zeigt sich in der Viscosität der daraus hergestellten Lösungen. Ost sowie Waentig haben schon auf diese Verhältnisse hingewiesen.

Auf die Viscosität der Viscoselösungen und ihre Abhängigkeit von dem Altern wird im zweiten Teile dieser Arbeit näher eingegangen werden. Hier soll nur ein Versuch, der mit den schon beschriebenen Nitrocellulosen ausgeführt wurde, Erwähnung finden. Est ist bekannt, daß Nitrocellulosen aus mercerisierter Baumwolle bedeutend geringere Viscosität besitzen, als solche aus gewöhnlicher Baumwolle. Wir konnten nun feststellen, daß Lösungen von Nitrocellulose, die aus gealterter Alkalicellulose bereitet war, noch bedeutend geringere Viscosität besaßen, als diejenigen aus mercerisierter Baumwolle derselben Herkunft. Auch diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß in der Cellulose beim Altern eine Veränderung vorgeht, die als Spaltung der ursprünglich vorhandenen Molekülaggregate aufzufassen ist.

[1]) Piest, Z. f. angew. Chem. 22, 1223 (1909).

Versuchsbeschreibung.

I. Bildung der Alkalicellulose.

Ausgangsmaterialien.

1. Baumwolle.

Als Untersuchungsmaterial wurde Baumwolle verwendet, die wir der Liebenswürdigkeit der Leipziger Baumwollspinnerei in Leipzig-Lindenau verdankten. Sie wurde nach dem von Tamin[1]) angegebenen Verfahren gereinigt. Die rohe Baumwolle kam in Form von Kardenband zur Verwendung und wurde zuerst im Soxhletapparat mit einem Gemisch von 50% Benzol und 50% Alkohol von Fett, Wachs und Harz befreit. Diese Operation dauerte je nach der angewandten Menge 6—12 Stunden. Die Verdampfung des Extraktionsmittels geschieht vorteilhaft im Vakuum in einem auf 50° erwärmten Exsiccator. Man kocht dann die Baumwolle 4 Stunden lang in einer Harzseifenlösung, die 10 g Natriumhydroxyd und 5 g Harz im Liter enthält, spült mit heißem Wasser, dann mit einer heißen 0,1 prozent. Natronlauge und wieder mit Wasser. Das Bleichen erfolgt in einer Natriumhypochloritlösung von 0,2% Gehalt an wirksamen Chlor $1^1/_2$ Stunde lang. Nach dem Spülen mit reichlich destilliertem Wasser und Trocknen bei niedriger Temperatur bekommt man eine Baumwolle, deren Eigenschaften denen der reinen, idealen Cellulose ziemlich nahe kommen.

Analysenergebnisse für so gereinigte Baumwolle:

1. Wassergehalt: 6,47% auf das Ausgangsmaterial bezogen.

Die übrigen Werte sind auf absolut trockenes Material berechnet.

2. Fett und Harz: 0,00%.
3. Asche: 0,08%.
4. Cellulose: 98,71%.
5. Pentosangehalt: 0,76%.
6. Kupferzahl: 0,06.

2. Natronlauge.

Die verwendete Natronlauge wurde aus Natriumhydroxyd, „Merck, gereinigt, in Stangen, 93—95%“, hergestellt.

[1]) Schwalbe, Chemie der Cellulose 3, 602.

3. Alkohol.

Zum Auswaschen des überschüssigen Alkalis kam Alkohol, der aus käuflichem, absolutem Alkohol durch Destillation über gebranntem Kalk nach den Angaben von Kailan[1]) oder durch Destillation über Calciumspänen nach W. Winkler[2]) bereitet war, zur Verwendung. Er hatte ein spezifisches Gewicht $d_{15} = 0{,}7940$ und war also absolut.

Apparaturen.

Als Extraktionsgefäß konnte ein gewöhnlicher Soxhletapparat nicht benutzt werden, da die Temperatur im Überlaufzylinder beim Verwenden von Alkohol ungefähr 50—55° beträgt. Deshalb mußte ein Waschapparat für Dauerbetrieb bei Zimmertemperatur konstruiert werden (Fig. 1).

In dem Kolben *A* befindet sich absoluter Alkohol über frisch gebranntem Kalk. Durch ein mit Wärmeschutz versehenes Rohr *B* steigen die Dämpfe zum Rückflußkühler *C*, der oben mit einem Chlorcalciumröhrchen *D* verschlossen ist. Der kondensierte Alkohol fließt durch einen Vorstoß in einen aufsteigenden Kühler *E* und tropft dann kontinuierlich in den Zylinder *F*, in dem sich das Waschgut befindet. Der Zylinder ist durch ein Chlorcalciumrohr *G* mit der Außenluft in Verbindung, um das Abhebern durch das Fallrohr *H* zu ermöglichen. An *H* befindet sich noch ein Hahn zur Entnahme von Proben des ablaufenden Alkohols. Man läßt den Alkohol so sieden, daß das Waschgefäß etwa in 10 Minuten gefüllt wird und abhebert. Wenn man schneller arbeitet, läuft man Gefahr, daß der Alkohol im Überlaufkühler nicht genügend gekühlt wird. Im Waschgefäß betrug die Temperatur 20°.

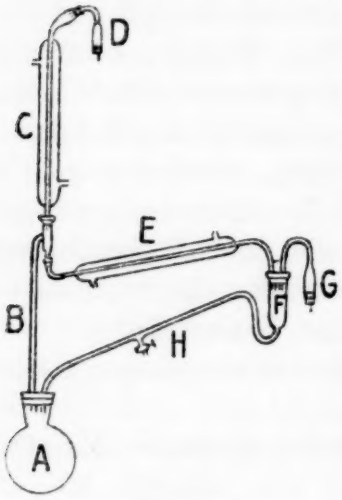


Fig. 1.

[1]) Wien. Monatsh. 28, 927 (1907).
[2]) Ber. 38, 3619 (1905).

A. Präparative Methode.

Verlauf des Auswaschens.

Um die Frage zu klären, wie das Auswaschen der Alkalicellulose verläuft, wurden 2 g lufttrockene Baumwolle in 20 ccm 18 prozent. Natronlauge eingetragen und nach einer halben Stunde bis auf 6 g abgepreßt. Die feuchte Fasermasse kam nun in einen kleinen zylindrischen Scheidetrichter von etwa 50 ccm Inhalt, und wurde mit je 25 ccm absolutem Alkohol unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Der verjüngte Rohransatz des Trichters war mit etwas Glaswolle versehen, um ein Durchlaufen der Baumwolle zu verhindern. Nach je 2 Stunden wurde der Alkohol in einen Kolben abgelassen, und sein Gehalt an Natriumhydroxyd durch Titration[1]) mit 0,5 norm.-Schwefelsäure bestimmt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis der abfließende Alkohol fast alkalifrei war. So bekommt man ein Bild von dem Fortschreiten des Auswaschens. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle zusammengestellt:

Auswaschung	Verbrauch an 0,483 n-H_2SO_4 ccm	Herausgewaschenes NaOH g
1	8,39	0,1640
2	6,77	0,1322
3	4,94	0,0965
4	3,42	0,0663
5	2,06	0,0401
6	1,08	0,0210
7	0,78	0,0153
8	0,56	0,0110
9	0,37	0,0072
10	0,25	0,0049
11	0,20	0,0040
12	0,16	0,0032
13	0,11	0,0021
14	0,10	0,0021
15	0,11	0,0021

[1]) Beim Titrieren von Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure fällt das gebildete Natriumsulfat in einer voluminösen, flockigen Form aus, die anfangs zu dem Bedenken Anlaß gab, es könnte sich hier um gelöste Cellulose handeln, die durch die Schwefelsäure wieder ausgefällt würde. Eine Analyse der Substanz, die beim Trocknen krystallin wird, ergab jedoch Zahlen für reines Natriumsulfat.

Aus der Tabelle und dem daraus konstruierten Schaubild (Fig. 2) sieht man, daß sich die herausgewaschene Menge Alkali einem Minimum nähert. Bei zweistündiger Erneuerung des Alkohols ist dieses nach ungefähr 12—15 Waschungen erreicht. Läßt man den Alkohol nur ganz kurze Zeit auf der soweit ausgewaschenen Alkalicellulose stehen, so bleibt er praktisch alkalifrei, d. h. er zeigt keine oder nur ganz geringe Phenol-

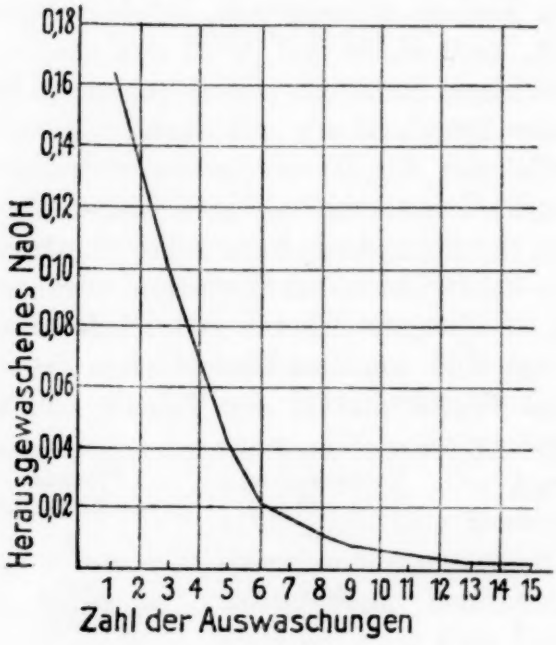


Fig. 2.

phtaleinreaktion. Bleibt er dagegen längere Zeit damit in Berührung, so steigt die extrahierte Alkalimenge noch etwas an. Eine Probe wurde bis zur Erreichung des Minimums ausgewaschen, und der Alkohol blieb dann einmal nur wenige Minuten, später bis zu 24 Stunden auf der Fasermasse stehen. Es ergaben sich die folgenden Werte:

Zeitdauer der Auswaschung	Verbrauch an 0,433 n-H_2SO_4 ccm	Ausgewaschenes NaOH g	Bemerkung
2 Minuten	0,00	0,00	keine Rötung mit Phenolphtalein
15 „	0,03	0,0007	geringe Rötung
24 Stunden	0,15	0,0031	starke Rötung

Wenn absoluter Alkohol genügend lange mit der Alkalicellulose in Berührung bleibt, gehen also stets noch meßbare Beträge von Alkali in Lösung. Durch diese Erscheinung erklären sich die Resultate der Versuche von Hübner und Teltscher, die mit großen Mengen Alkohol sehr lange Zeit arbeiteten und schließlich nur noch geringe Quantitäten Alkali an die Cellulose gebunden fanden.

Man sieht, daß die Verwendung von Äthylalkohol die Alkoholyse sehr langsam eintritt. Wasser dagegen spaltet die Verbindung fast augenblicklich und sehr weitgehend. Verwendet man nun Methylalkohol, so kann man damit bedeutend leichter als mit Äthylalkohol fast sämtliches Alkali auswaschen.

1 g Baumwolle wurde mit 18 prozent. Lauge mercerisiert, abgepreßt und darauf mit absolutem Methylalkohol am kontinuierlichen Wäscher in der Kälte ausgewaschen. Nach 4 stündigem Waschen, das heißt nachdem der Alkohol ungefähr 24 mal erneuert war, zeigte der abfließende Alkohol noch schwach alkalische Reaktion. Der Versuch wurde abgebrochen, und die Menge Alkali, die noch mit der Cellulose verbunden war, bestimmt. Sie betrug 0,011 g oder auf 100 g absolut trockene Baumwolle berechnet 1,19 g. Als entsprechende Zahl beim Auswaschen mit Äthylalkohol wurde 16,71 g gefunden. Es ergibt sich also daraus, daß Methylalkohol zum Isolieren der Alkalicellulose unbrauchbar ist.

Einfluß der Temperatur.

Wie Hübner und Teltscher schon nachgewiesen haben, kann man mit heißem Alkohol in einem Soxhletapparat die ganze Alkalimenge aus der Alkalicellulose extrahieren. Bei erhöhter Temperatur wird die Alkoholyse der Verbindung beschleunigt.

3 Proben Baumwolle zu je 1 g wurden mit 18 prozent. Natronlauge getränkt und abgepreßt. Eine Probe wurde bei Zimmertemperatur von 20° im kontinuierlichen Wäscher, eine zweite im gewöhnlichen Soxhletapparat, in dem die Temperatur 50—60° beträgt, und die dritte in einem Bessonkölbchen mit Hebereinsatz, der vom Alkoholdampf umspült wird, extrahiert. Nach 4 stündigem Waschen zeigte der von 1. abfließende Alkohol keine alkalische Reaktion mehr, während diese bei 2.

und 3. noch eintrat. Die Versuche wurden abgebrochen und die an der Cellulose noch haftende Alkalimenge bestimmt:

Versuch	Temperatur Grad	Auf 100 g Cellulose gebundene g NaOH
1	20	16,71
2	50	11,03
3	78	8,99

Setzt man die Versuche in der Hitze genügend lange fort, so kann man fast die gesamte Alkalimenge entfernen.

Isolierung und Bestimmung der Alkalicellulose.

Aus der feuchten Fasermasse, die sich beim Abpressen der überschüssigen Natronlauge von der Baumwolle ergibt, kann man, wie aus vorhergehenden Abschnitten erhellt, einen Teil des Alkalis leicht auswaschen, während der andere, wenigstens in der Kälte, nur sehr allmählich durch Äthylalkohol abgespalten wird. Unterbricht man den Vorgang des Auswaschens dann, wenn sich dauernd die gleiche Menge Alkali zu lösen beginnt, so kann man bestimmen, wieviel Alkali von der Faser in fester Form gebunden wird, sei es durch Adsorption oder durch Bildung einer Verbindung. Im Dauerwäscher ist dieser Punkt erreicht, wenn der abfließende Alkohol keine oder nur ganz schwache Phenolphtaleinreaktion zeigt, also nach etwa 4 Stunden und 24 maligem Abhebern.

Zur Feststellung der gebundenen Alkalimenge wurde die ausgewaschene Fasermasse mit etwa 200 ccm Wasser erwärmt und das frei gemachte Natron durch Titration mit halbnormaler Schwefelsäure bestimmt.

Wenn sich Cellulose und NaOH zu einer Additionsverbindung von der Formel

$$C_6H_{10}O_5—NaOH$$

vereinigen würden, kämen auf 100 g Cellulose 24,7 g NaOH. Dividiert man die Zahlen, die sich aus den einzelnen Versuchen für das von 100 g Cellulose aufgenommene Natriumhydroxyd berechnen lassen, durch 24,7, so bekommt man eine Zahl, die ausdrückt, in welchem Verhältnis die gebundene

Menge zu der Menge steht, die sich errechnen läßt, wenn ein Mol Cellulose $C_6H_{10}O_5$ mit einem Mol NaOH verbunden wäre. Wir wollen diesen Quotienten Molverhältnis nennen.

Aufnahme von Alkali bei verschiedener Laugenkonzentration.

Von der oben erwähnten Baumwolle wurden Portionen zu je 1 g lufttrocken eingewogen, und von einer dieser Proben der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt. Dieser betrug 6,50 % des Ausgangsmaterials, so daß eine Portion 0,935 g absolut trockene Baumwolle enthält.

Die einzelnen Proben wurden nun in Wägegläschen mit je 10 ccm Lauge von a) 10 %, b) 15 %, c) 18 %, d) 21 %, e) 35 %, f) 30 %, g) 35 %, h) 40 % Natriumhydroxydgehalt eine halbe Stunde lang unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die überschüssige Lauge so weit abgepreßt, daß das feuchte Produkt noch 3 g wog. Bei Verwendung einer 12prozent. Lauge enthält diese Fasermasse auf 100 g Cellulose berechnet 48—50 g Natriumhydroxyd oder etwa doppelt soviel, wie dem Molverhältnis 1 entspricht.

Die mechanisch etwas aufgelockerte, feuchte, alkalisierte Baumwolle kam nun in den Auswaschzylinder und wurde etwa 4 Stunden lang ausgewaschen, bis der abfließende Alkohol keine Phenolphtaleinreaktion mehr zeigte. Die festgehaltenen Mengen Natron sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet:

Versuch	Laugenkonzentration %	Verbrauch 0,438 n-H_2SO_4 ccm	g NaOH	g NaOH auf 100 g Cellulose	Molverhältnis
a	10	1,95	0,0381	4,08	0,17
b	15	6,10	0,1190	12,72	0,52
c	20	8,00	0,1562	16,71	0,68
d	21	9,70	0,1839	20,25	0,82
e	25	10,50	0,2050	21,95	0,89
f	30	11,00	0,2150	22,90	0,93
g	35	11,75	0,2293	24,52	0,99
h	40	12,35	0,2411	25,80	1,05

Man sieht, daß die Menge des aufgenommenen Alkalis von der Konzentration abhängig ist. Je stärker die Lauge

ist, desto mehr Natriumhydroxyd wird von der Cellulose gebunden, und mit wachsender Konzentration nähert sich die Aufnahme einem Maximum, das dem Molverhältnis 1 entspricht. Bei den schwachen Laugen entsteht die Verbindung nur zum Teil gemäß den sich bildenden Gleichgewichten.

Die Zeitdauer des Mercerisierens hat keinen oder nur einen so geringen Einfluß, daß er bei dieser Methode nicht zutage tritt. Je eine Probe Baumwolle wurde mit 18 prozent. Lauge einmal 5 Minuten und dann 24 Stunden stehen gelassen. Die Resultate waren in beiden Fällen die gleichen:

Zeit	Verbrauch 0,488 n-H_2SO_4 ccm	g NaOH	g NaOH auf 100 g Cellulose	Molverhältnis
5 Min.	8,2	0,1602	17,15	0,69
24 Stdn.	8,1	0,1582	16,91	0,69

Großen Einfluß auf die Alkaliaufnahme hat das verwendete Material. Zwei Proben gebleichter Strangbaumwolle mit 7,02 % Wassergehalt wurden mit 18 prozent. Lauge behandelt. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Konzentration %	Verbrauch 0,488 n-H_2SO_4 ccm	g NaOH	g NaOH auf 100 g Cellulose	Molverhältnis
18	9,35	0,1825	19,62	0,79
18	9,40	0,1832	19,68	0,80

Während bei der oben verwendeten losen Baumwolle sich das Molverhältnis 0,69 errechnet, stellt es sich bei Strangbaumwolle unter den gleichen Bedingungen auf 0,80 ein.

Ausschluß des Wassers.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde das Wasser, das in der Alkalicellulose nach dem Abpressen noch enthalten ist, nicht verdrängt, sondern die Fasermasse gleich feucht ausgewaschen. Um zu sehen, ob es einen Unterschied macht, wenn man vollkommen getrocknete Alkalicellulose verwendet, wurde das Wasser vor dem Auswaschen entfernt.

Da das Trocknen im Vakuum mehrere Tage in Anspruch nimmt, mußte hierzu eine andere Methode gewählt werden.

Zur Entfernung von Wasser aus sehr hygroskopischen Substanzen kann man die Destillation in einem höhersiedenden indifferenten Medium benutzen.[1])

Die feuchte Alkalicellulose wurde in einem Verseifungskölbchen, das durch einen Destillationsaufsatz verschlossen war, mit Toluol überschichtet und erhitzt. Gleichzeitig mit dem Toluol geht auch das Wasser mit über. Die Fasermasse färbte sich gelb. Eigentümlich ist dabei, das die Konzentration der Lauge, mit der die Cellulose behandelt wurde, einen Einfluß auf die Farbtiefe hat. Die schwächeren Laugen bis ungefähr 12 % Natriumhydroxydgehalt rufen dunkelgelbe Farbe hervor, die stärkeren hellgelbe. Läßt man die Alkalicellulose altern, worüber später noch berichtet werden wird, so entstehen je nach der Zeitdauer des Alterns hellbraune bis dunkelbraune Farbtöne. Es scheint sich hier um beginnende Zersetzung der Alkalicellulose zu handeln. Die gleichmäßig gelbe Farbe der entwässerten Masse ist ein Kriterium für ihre Trockenheit. Sobald man nämlich das Produkt mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, wird die benetzte Stelle sofort farblos. Ein weiterer Beweis für die Abwesenheit von Wasser ist ein klares Destillat, denn solange dieses milchig trübe fließt, geht noch Wasser mit über.

Ob die Baumwolle bei dieser Behandlung verändert wird, soll in einem späteren Kapitel erörtert werden.

Proben von je 1 g Baumwolle wurden mercerisiert, abgepreßt, das noch anhaftende Wasser durch Destillation mit Toluol vertrieben, und das gelbe Produkt mit absolutem Alkohol ausgewaschen:

Konzentration %	Verbrauch 0,525 n-H_2SO_4 ccm	g NaOH	g NaOH auf 100 g Cellulose	Molverhältnis
18	11,88	0,2491	27,10	1,10
12	11,58	0,2430	26,44	1,07
6	7,40	0,1554	16,09	0,68
desgleichen für Kalilauge:				
25	11,35	0,3351	36,30	1,05

[1]) Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 612 und Heuser, Lehrb. der Cellulosechemie S. 74.

Aus der Tabelle sieht man, daß schon eine 12prozent. Lauge dazu hinreicht, das Molverhältnis von rund 1 hervorzubringen, während beim Auswaschen der feuchten Alkalicellulose etwa 30prozent. Lauge dazu nötig war. Dieser Unterschied läßt sich durch die bei der Verdrängung des Wassers eintretende Konzentrationserhöhung der Lauge erklären. Nach dem Auspressen ist noch genügend Alkali vorhanden, das Wasser wird entfernt, und es entsteht dann eine Lauge von höherem Alkaligehalt.

Ein Versuch mit 25prozent. Kalilauge, die einer 18prozent. Natronlauge äquivalent ist, läßt ganz analoge Resultate erkennen. Auch in diesem Falle sieht die trockene Kalicellulose gelb aus.

B. Analytische Methode.

Einwirkung von wäßrigen Laugen auf Cellulose.

Um die Änderungen der Konzentrationen der beim Mercerisieren angewandten und abgepreßten Laugen festzustellen, wurden Portionen von je 2 g gereinigter Baumwolle (mit 7,01% Wassergehalt) abgewogen und in 100 ccm großen Pulverflaschen mit je 50 ccm verschiedener Natronlaugen, deren Konzentration durch Titrieren genau festgestellt war, überschüttet. Die Pulvergläser wurden in einem Wasserthermostaten aufbewahrt und von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Nach 4stündiger Einwirkung wurde aus den einzelnen Flaschen mit einer Pipette je eine Probe entnommen, von der, nachdem sie sich auf Zimmertemperatur eingestellt hatte, je 5 ccm mit $^1/_2$ n-Schwefelsäure titriert wurden.

Bei einigen Versuchen wurden die über der Baumwolle stehenden Laugen nach 48 Stunden nochmals auf ihren Titer geprüft. Dieser hatte sich inzwischen nicht weiter verändert.

Der Temperatureinfluß wurde durch Versuchsreihen bei $+2^0$, 10^0, 20^0 und 40^0 festgestellt. Ein Vorversuch mit anderem Baumwollmaterial (gebleichtes Garn mit einem Wassergehalt von 7,00%) wurde bei 18 vorgenommen.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Darin bedeutet:

1. Norm. = Normalität der angewandten Laugen; die Konzentration wird in Normalitäten ausgedrückt, da wir diese direkt bei jedem Versuch analytisch bestimmten.

2. c = Anzahl der ccm etwa halbnormaler Schwefelsäure, die durch 5 ccm der angewandten Lauge verbraucht wurden.

3. $c - x$ = Anzahl der ccm derselben halbnormalen Schwefelsäure, die durch 5 ccm der nach 4 Stunden entnommenen Laugenproben verbraucht wurden.

4. x = Differenz aus 2. und 3., die Anzahl ccm, die der aufgenommenen Alkalimenge entsprechen.

5. g NaOH = die aus der Differenz 4. berechnete Menge Natriumhydroxyd, die durch die angewandte Baumwollprobe gebunden worden ist.

6. 100 = die Anzahl g NaOH, die 100 g Baumwolle entsprechen.

7. Molverh. = Molverhältnis, d. h. der Quotient aus 6. und 24,7 (der Menge NaOH, die von 100 g Cellulose gebunden wird, wenn $C_6H_{10}O_5$ mit einem Molgewicht NaOH sich verbinden würde).

Tabelle 1.

Vorversuch, ausgeführt bei +18°.

c, $c - x$ und x wurden mit 0,525 n-H_2SO_4 gemessen.

Norm.	c	$c - x$	x	g NaOH	100	Molverh.
0,292	2,89	2,78	0,11	0,0230	1,25	0,05
0,594	5,79	5,65	0,14	0,0294	1,60	0,06
0,900	8,74	8,67	0,17	0,0356	1,94	0,08
1,092	10,40	10,15	0,25	0,0525	2,86	0,12
1,520	14,49	14,18	0,31	0,0652	3,54	0,14
1,340	17,50	17,16	0,34	0,0715	3,88	0,16
2,455	23,37	22,69	0,68	0,1430	7,76	0,31
3,080	29,30	28,50	0,80	0,1680	9,12	0,37
3,680	35,05	33,86	1,19	0,2500	13,58	0,55
4,290	40,84	39,39	1,45	0,3045	16,55	0,67
5,475	14,04+	12,48+	1,56	0,3286	17,80	0,72
6,460	23,42+	21,81+	1,61	0,3382	18,40	0,75
7,200	30,50+	22,30+	1,70	0,3580	19,45	0,79
10,540	24,15++	22,14++	2,01	0,4220	22,95	0,93

+ plus 10 ccm 2,000 n-H_2SO_4.

Tabelle 2.

Ausgeführt bei +2°.

c, $c - x$ und x wurden mit 0,486 n-H_2SO_4 gemessen.

Norm.	c	$c - x$	x	g NaOH	100	Molverh.
0,439	4,51	4,35	0,16	0,031	1,69	0,07
0,901	9,26	8,88	0,38	0,074	4,02	0,17
1,431	14,71	14,14	0 57	0,111	6,04	0,24
1,933	19,886	18,99	0,87	0,169	9,20	0,37
5,561	25,30	24,27	1,03	0,200	10,88	0,44
3,005	30,92	29,83	1,09	0,212	11,52	0,47
3,560	36,58	35,20	1,38	0,268	14,58	0,59
4,187	1,92+	0,40+	1,52	0,296	16,10	0,65
4,665	6,75+	5,15+	1,60	0,311	16,90	0,68
5,192	12,27+	10,67+	1,60	0,311	16,90	0,68
5,855	19,08+	17,51+	1,67	0,325	17,67	0,71
6,608	23,65+	21,90+	1,75	0,340	18,50	0,75
6,910	29,90+	28,03+	1,87	0,364	19,78	0,80
7,570	36,70+	34,46+	2,24	0,435	23,62	0,96
7,840	39,50+	37,22+	2,28	0,443	24,10	0,98

+ plus 10 ccm 2,000 n-H_2SO_4.

Tabelle 3.

Ausgeführt bei +10°.

c, $c - x$ und x wurden mit 0,4807 n-H_2SO_4 gemessen.

Norm.	c	$c - x$	x	g NaOH	100	Molverh.
0,439	4,57	4,37	0,20	0,038	2,06	0,08
0,901	9,36	9,08	0,28	0,054	2,93	0,12
1,431	14,89	14,54	0,35	0,067	3,63	0,15
1,933	20,08	19,61	0,47	0,091	4,94	0,20
2,561	25,62	25,00	0,62	0,119	6,46	0,26
3,005	31,30	30,38	0,92	0,177	9,61	0,39
3,560	37,03	35,85	1,18	0,227	12,31	0,50
4,187	1,38+	0,62+	1,26	0,242	13,13	0,53
4,666	6,68+	5,30+	1,38	0,266	14,42	0,58
5,192	12,36+	10,90+	1,46	0,281	15,24	0,62
5,855	19,24+	17,65+	1,59	0,306	16,50	0,67
6,303	23,97+	22,32+	1,65	0,318	17,26	0,70
6,910	30,20+	28,47+	1,73	0,333	18,08	0,73
7,570	37,15+	35,20+	1,95	0,375	20,35	0,83
7,840	40,00+	38,05+	1,95	0,375	20,35	0,83

+ plus 10 ccm 2,000 n-H_2SO_4.

Tabelle 4.

Ausgeführt bei + 20°.

c, $c-x$ und x wurden mit 0,4807 n-H_2SO_4 gemessen.

Norm.	c	$c-x$	x	g NaOH	100	Molverh.
0,439	4,57	4,42	0,15	0,029	1,58	0,06
0,901	8,36	9,12	0,24	0,046	2,50	0,10
1,431	14,89	14,58	0,31	0,060	3,26	0,13
1,933	20,08	19,67	0,41	0,079	4,29	0,17
2,561	25,82	25,14	0,48	0,098	5,05	0,20
3,005	31,30	30,55	0,75	0,144	7,83	0,32
3,560	37,03	36,00	1,03	0,199	10,81	0,44
4,187	1,88+	0,61+	1,27	0,245	13,31	0,54
4,666	6,68+	5,29+	1,39	0,268	14,38	0,59
5,192	12,36+	10,90+	1,46	0,281	15,25	0,62
5,855	19,24+	17,70+	1,54	0,293	18,08	0,65
6,303	23,97+	22,30+	1,67	0,322	17,50	0,71
6,910	30,20+	28,43+	1,77	0,341	18,55	0,75
7,570	37,15+	35,20+	1,95	0,375	20,44	0,83
7,840	40,00+	38,02+	1,98	0,381	20,70	0,84

\+ plus 10 ccm 2,000 n-H_2SO_4.

Tabelle 5.

Ausgeführt bei + 40°.

c, $c-x$ und x wurden mit 0,486 n-H_2SO_4 gemessen.

Norm.	c	$c-x$	x	g NaOH	100	Molverh.
0,439	4,51	4,40	0,10	0,019	1,06	0,04
0,901	9,26	9,08	0,18	0,035	1,90	0,08
1,431	14,71	14,38	0,33	0,064	3,49	0,14
1,933	19,86	19,46	0,40	0,078	4,23	0,17
2,561	25,30	24,72	0,58	0,113	6,14	0,25
3,005	30,92	30,25	0,67	0,130	7,08	0,29
3,560	36,58	35,73	0,85	0,165	9,00	0,36
4,187	1,82+	0,92+	1,00	0,194	10,58	0,43
4,668	6,75+	5,49+	1,26	0,245	13,32	0,54
5,192	12,27+	10,93+	1,34	0,262	14,17	0,57
5,855	19,08+	17,61+	1,47	0,285	15,52	0,63
6,306	23,65+	22,05+	1,60	0,311	16,09	0,69
6,910	29,90+	28,25+	1,65	0,321	17,45	0,71
7,570	36,70+	35,00+	1,70	0,330	17,98	0,73
7,840	39,50+	37,75+	1,75	0,340	18,50	0,75

\+ plus 10 ccm 2,000 n-H_2SO_4.

Zusammenstellung der gefundenen Werte:

Lauge	aufgenommene g NaOH auf 100 g Cellulose bei			
Norm.	+ 2°	+ 10°	+ 20°	+ 40°
0,439	1,69	2,06	1,58	1,06
0,901	4,02	2,93	2,50	1,90
1,431	6,04	3,63	3,26	3,49
1,933	9,20	4,94	4,29	4,23
2,561	10,88	6,46	5,05	6,14
3,005	11,52	9,61	7,83	7,08
3,560	14,58	12,31	10,81	9,00
4,187	16,10	13,13	13,31	10,58
4,666	16,90	14,42	14,53	13,32
5,192	16,90	15,24	15,25	14,17
5,855	17,67	16,60	16,08	15,52
6,303	18,50	17,26	17,50	16,90
6,910	19,78	18,08	18,55	17,45
7,570	23,52	20,35	20,44	17,98
7,840	24,10	20,85	20,70	18,50

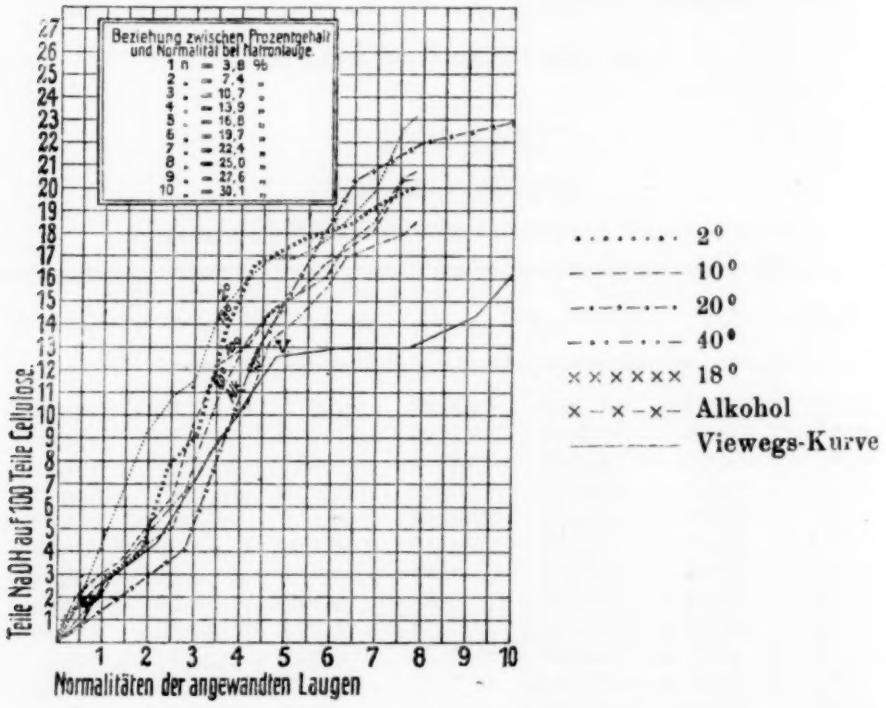


Fig. 3.

Aus den gefundenen Werten wurde ein Schaubild (Fig. 3) konstruiert, das deutlich die vorliegenden Verhältnisse dar-

legt. Je tiefer die Temperatur ist, desto mehr Alkali wird bei gleicher Konzentration aufgenommen. Die Kurve für die Reaktion bei $+2^0$ liegt im größten Teile ihres Verlaufes höher als die anderen. Dann folgen gesetzmäßig die für 10^0, 20^0 und am tiefsten liegt diejenige für 40^0. Aus dem Vorversuche mit anderen Baumwollproben resultiert eine Kurve, die im wesentlichen Teile ihres Verlaufes über der von 10^0 liegt, obwohl sie eigentlich zwischen den Kurven von 10 und 20^0 liegen sollte. Hier sieht man, daß das Material einen Einfluß auf die Ergebnisse ausübt. Die Werte, die auf analytischem Wege erhalten werden, fallen im ganzen mit den durch Isolierung mit Alkohol für die Alkaliaufnahme gefundenen zusammen. Der typische Knickpunkt, den Vieweg bei seinen Versuchen feststellte, konnte nicht beobachtet werden. Wohl aber nähern sich die Werte einem Maximum, das der Formel $C_6H_{10}O_5.NaOH$ entspricht, die schon durch Auswaschen mit Alkohol wahrscheinlich gemacht wurde.

Aus dem komplizierteren S-förmigen Verlauf der Kurven ergibt sich, daß die Gleichgewichte, die sich für jede Konzentration einstellen, keinem einfachen Gesetze folgen, sondern daß sich hier verschiedene Reaktionen übereinander lagern. Mit der bei etwa 10 prozent. Natronlauge einsetzenden Quellung steigert sich auch die relative Alkaliaufnahme, um dann von etwa 21% an allmählich wieder abzunehmen.

Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cellulose.

Mit Hilfe der analytischen Methode wurde fernerhin die Frage geklärt, ob Cellulose auch aus Lösungen von Natriumalkoholaten in Alkohol Natrium bindet. Natriummethylat wurde in Methylalkohol und Natriumäthylat in Äthylalkohol gelöst. Das Natriumäthylat ist für diese Versuche weniger geeignet, da man davon nur eine etwa 2,5 normale Lösung herstellen kann. Lösungen mit größerem Gehalt lassen sich infolge des Auskrystallisierens der Verbindung $C_2H_5ONa.2C_2H_5OH$ nicht erreichen; außerdem sind sie wenig beständig, da sie leicht verharzen. Mit Methylalkohol kann man Alkoholatlösungen herstellen, die 5,5 normal sind und den gewöhnlichen wäßrigen Mercerisationslaugen mit ihrem Natriumgehalt entsprechen. Die Alkaliaufnahme wurde bei diesen Versuchen

wieder durch die Differenz der Titer vor und nach dem Eintauchen der Baumwolle festgestellt. Die Ergebnisse folgen:

Baumwollmenge g	Alkoholatlösung		5 ccm Lösg. verbrauchten an 0,525 n-H_2SO_4	
	Art	Menge ccm	vorher ccm	nachher ccm
2	Äthyl-	30	23,8	23,7
5	„	30	23,8	23,75
2	Methyl-	50	50,35	50,25
2	„	50	50,35	50,4

Die Baumwolle wurde vor dem Versuch erst in einem Heizexsiccator, wie er zu Trockenbestimmungen dient, entwässert und dann sofort mit 50 ccm der Alkoholatlösung übergossen. Nach 4 Stunden wurde eine Probe genommen und in dieser der Titer bestimmt. Bei einem Versuch wurde das Verhältnis von angewandter Fasermasse zur Lauge, das gewöhnlich 2 zu 50 betrug, auf 5 zu 50 erhöht, um eventuell größere Unterschiede zu bekommen.

Eine Differenz der Titer zwischen angewandter und abgepreßter Alkoholatlösung tritt bei diesen Versuchen nicht ein, und somit auch keine Aufnahme von Natrium durch die Cellulose. Gibt man aber Wasser zu dem Alkoholat, so findet eine Bindung von Alkali statt.

C. Direkte Methode.

Einwirkung von Natriummetall auf Cellulose.

Sämtliche bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Alkohole reagieren mehr oder weniger leicht mit metallischem Natrium unter Wasserstoffentwicklung. Ebenso können krystalline Alkohole mit niederem Schmelzpunkte oder Löslichkeit in einem indifferenten, hydroxylfreien Lösungsmittel mit Natrium zur Reaktion gebracht werden. Schwieriger gestaltet sich das Unternehmen bei den Kohlehydraten. Die Natriumverbindungen der Zucker sind nur mit Hilfe von Natriumäthylat und alkoholischen Zuckerlösungen und nicht direkt hergestellt worden. Um zu prüfen, ob Zucker auch direkt mit Natriummetall reagieren, wurde fein gepulverter, vollkommen trockener

Rohrzucker in einem Reagenzglas zusammen mit Natriummetall unter entwässertem, klarem Paraffinöl in einem Paraffinölbade erhitzt. Sobald der Zucker zu schmelzen begann, setzte eine Gasentwicklung ein, aber nach einigen Sekunden wurde die Reaktion so stürmisch, daß die ganze Masse zum Glühen kam. Ein in derselben Weise mit Fructose ausgeführter Versuch führte zum gleichen Ergebnis. Ob das Gas, das sich anfangs bildete, Wasserstoff war, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Durch Verwendung von Natriumamalgam, statt reinem Natrium, wurde die Reaktion gemäßigt. Auch hier trat beim Schmelzen des Rohrzuckers bei 160° Gasentwicklung ein, aber wiederum zersetzte sich der Zucker sehr rasch.

Versuche, die in gleicher Weise mit Cellulose und geschmolzenem Natrium und Kalium ausgeführt wurden, zeigten bis zu Temperaturen von 160° keine Reaktion. Darüber hinaus erhitzt, traten Zersetzungsprodukte der Cellulose auf, unter denen sich auch Wasserdampf befindet, so daß dann eine Gasentwicklung eintreten muß.

Die ausgeführten Versuche zeitigten keinen praktischen Erfolg.

II. Altern der Alkalicellulose.

A. Erkennung des Alterns durch Trocknung mit Toluol.

5 Proben gereinigte Baumwolle zu je 1 g wurden mit 10 ccm 18 prozent. Lauge in Wägegläschen überschüttet. Zwei von diesen wurden nach dem Abpressen sofort unter siedendem Toluol entwässert. Die übrigen drei ließen wir verschieden lange Zeiten altern und befreite sie dann auf dieselbe Weise vom Wasser. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Versuch	Mercerisationszeit Stunden	Alterungszeit Stunden	Farbe
1	2	—	hellgelb
2	24	—	„
3	„	24	schmutzig dunkelgelb
4	„	72	gelbbraun
5	„	96	braun

B. Bestimmung der entstehenden alkalilöslichen Bestandteile.

4 Proben gereinigte Baumwolle zu je etwa 2 g wurden genau eingewogen; eine derselben diente zur Bestimmung des Wassergehaltes. Dieser betrug 6,38%. 30 Stunden nach der Zugabe von je 20 ccm 18 prozent. Natronlauge zu den drei übrigen Proben wurden zwei von diesen auf das dreifache Gewicht des Ausgangsmaterials abgepreßt, mechanisch aufgelockert und in Wägegläschen getan. Nachdem eine von beiden mit Äther überschichtet worden war, um einen vollkommenen Luftabschluß zu erzielen, erfolgte ihre Aufbewahrung in einem Thermostaten bei 20°. Nach 102 Stunden wurde die Natronlauge von der dritten Probe abgepreßt, und alle drei mit Wasser bis zur Alkalifreiheit ausgewaschen. Das Waschwasser wurde aufbewahrt und eingeengt. Die Trocknung der ausgewaschenen Proben geschah in einem elektrischen Heizexsiccator im Vakuum bei 75—85° bis zur Gewichtskonstanz.

Versuch 1. Nach 102 Stunden abgepreßt und ausgewaschen.

Versuch 2. Nach 30 Stunden abgepreßt, 72 Stunden gealtert und dann ausgewaschen.

Versuch 3. Nach 30 Stunden abgepreßt, 72 Stunden unter Ätherabschluß gealtert und dann ausgewaschen.

Versuch	Einwage g	Absolut trocken g	Endprodukt g	Abnahme g	Abnahme in %
1	2,3040	2,1570	2,1479	0,0091	0,42
2	1,8203	1,7042	1,6852	0,0190	1,12
3	2,0513	1,9203	1,9006	0,0197	1,02

Aus dieser Tabelle sieht man, daß das Altern die Cellulose in höherem Maße zu löslichen Produkten abbaut, als eine bloße Einwirkung von Natronlange derselben Konzentration während der gleichen Zeit und bei gleicher Temperatur. Der Luftsauerstoff kann dabei keinen Einfluß ausüben, da die mit Äther überschichtete Probe keine merkliche Änderung gegenüber der anderen zeigt.

Von den drei regenerierten Proben und den abgepreßten Laugen und den damit vereinigten Waschwässern wurden dann

die Kupferzahlen nach der Methode von Hägglund bestimmt. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Versuch	Kupferzahl der Fasern	Kupferzahl der Laugen
1	0,07	0,18
2	0,06	0,18
3	0,07	0,22

Die Kupferzahlen zeigen keinen Unterschied gegeneinander und gegen das Ausgangsmaterial, das eine solche von 0,06 besitzt. Ebenso sind die Kupferzahlen der Laugen, bei deren Berechnung die angewandte Baumwollmenge zugrunde gelegt wurde, kaum verschieden. Hieraus ergibt sich, daß durch das Altern keine reduzierenden Gruppen in Freiheit gesetzt werden, daß also weder Oxydation noch Hydrolyse eintritt.

C. Einfluß des Alterns auf Löslichkeit und Viscosität von Nitrocellulosen.

Zur Untersuchung wurde je 1 g gereinigte Baumwolle verwandt, die einen Wassergehalt von 6,70% besaß. Eine Probe wurde unvorbehandelt nitriert. Die zweite wurde mit 100 ccm 18prozent. Natronlauge 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur mercerisiert und danach zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser und zuletzt unter Zugabe von zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure alkalifrei gewaschen. Die dritte Probe wurde ebenso 2 Stunden mit Mercerisierlauge stehen gelassen, dann abgepreßt, aufgelockert und 72 Stunden in einer geschlossenen Pulverflasche altern gelassen. Sodann wurde sie wie Probe 2 behandelt.

Die drei Proben wurden nun in einem Heizexsiccator getrocknet mit je 20 ccm Nitriersäure von der Zusammensetzung 23,8% HNO_3, 66,8% H_2SO_4 und 2,4% H_2O überschichtet und 16 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Säure abgepreßt, die nitrierten Proben mit Wasser und verdünnter Sodalösung ausgekocht und stabil gemacht. Sie wurden bei etwa 40° getrocknet.

Der Stickstoffgehalt der drei Proben, der im Nitrometer nach Lunge gemessen wurde, betrug:

Versuch	Einwage g	Gefundenes NO (normal) ccm	g N_2	N_2 in %
1 unbehandelt	0,2138	42,9	0,0269	12,55
2 mercerisiert	0,2081	42,1	0,0264	12,69
3 gealtert	0,2140	43,1	0,0270	12,62

Der Stickstoffgehalt der drei Proben war fast gleich, und trotzdem war ihre Löslichkeit in einem Gemisch gleicher Volumina Äther und Alkohol sehr verschieden. Die nicht behandelte Probe quoll ein wenig auf, löste sich aber nicht, die mercerisierte löste sich zum Teil, aber nicht vollständig und die gealterte löste sich restlos auf.

Zur viscosimetrischen Messung wurden von den drei Proben je 1 g abgewogen und in einem Pulverglas mit 50 ccm Essigsäureäthylester gelöst. Die Flaschen wurden in einem Wasserthermostaten bei 20° aufbewahrt. Die Nitrocellulosen quollen und lösten sich allmählich.

Die Messung der Zähflüssigkeit erfolgte in einem Ostwaldschen Viscosimeter von 5 ccm Inhalt. Der Apparat hatte einen Wasserwert von 20 Sekunden Ausflußzeit bei 20°. Die spezifischen Gewichte wurden nicht in Betracht gezogen, da nur die relativen Werte gesucht wurden und außerdem die spezifischen Gewichte der einzelnen Lösungen untereinander gleich waren. Das Viscosimeter wurde mit 10 ccm Flüssigkeit beschickt. Die Ausflußzeiten betragen für die einzelnen Proben in Sekunden:

1. unbehandelt, läuft bei gewöhnlichem Druck nicht durch.
2. mercerisiert, 324 Sekunden.
3. gealtert, 157 Sekunden.

Man sieht aus diesen Zahlen, daß eine Vorbehandlung mit starker Natronlauge einen großen Einfluß auf die innere Reibung der Nitrocelluloselösungen ausübt. Durch das Altern wird die Viscosität noch weiter verringert.

Zweiter Teil.

Einfluß des Materials und der Herstellung auf die Viscosität von Viscoselösungen.

Allgemeines.

Aus der Verschiedenheit der Viscositäten von Lösungen, die ein und denselben Stoff in gleicher Konzentration enthalten, kann man Schlüsse auf die Zerteilung des gelösten Stoffes ziehen, obwohl man noch keine genauen quantitativen Beziehungen zwischen diesen Eigenschaften kennt. Es ist aber bekannt, daß vor allem die Zellstofflösungen je nach Herstellung, Behandlung und Ausgangsmaterial sehr verschiedene Viscositäten besitzen können. Einige Autoren erklären die Viscosität als eine von der Molekülgröße der Cellulose abhängige Größe, aber neuere Veröffentlichungen[1]) brechen mit der Annahme von verschieden großen Cellulosemolekülen. Sie nehmen dafür gleichgebaute Elementarteilchen (Moleküle) an, die aus polymeren Anhydrozuckern bestehen. Diese Bausteine vereinigen sich zu Aggregaten (Micellen)[2]), die zwar noch submikroskopisch sind, die aber gerichtete Struktur aufweisen, wie die Röntgenaufnahmen von Herzog[3]) gezeigt haben. Die Gesamtheit der Micellen ergibt die Cellulosefaser. Beim Quellen und Lösen werden die Kräfte, die die Micellen zusammenhalten (von manchen Autoren als Krystallvalenzen bezeichnet), gelockert und aufgehoben. Mechanische, chemische und physikalische Einflüsse zertrümmern die Molekülaggregate und spalten sie zu kleineren Baugruppen auf. Durch diesen Vorgang wird die Viscosität der hergestellten Lösungen verändert.

Über die Viscosität von Celluloselösungen besteht eine verstreute Literatur. Systematisch ist diese Frage in der Wissenschaft nur in wenigen Fällen[4]) behandelt worden. Es soll deshalb hier der Versuch gemacht werden, an Hand von Xanthogenatlösungen den Einfluß von Material und Behandlung auf die Viscosität zu prüfen.

[1]) Karrer, Helv. 5, 187 (1922).
[2]) Zsigmondy, Z. f. physik. Chem. 98, 14 (1921).
[3]) Herzog und Jancke, Berl. Ber. 53, 2162 (1920).
[4]) Leysieffer, Kolloidchem. Beihefte 10, 145.

Es ist natürlich, daß die Viscosität vor allem bei den Produkten untersucht worden ist, die eine technische Bedeutung haben, denn man kann aus der häufig einfach auszuführenden Viscositätsbestimmung Rückschlüsse auf die Verwendbarkeit von Materialien für bestimmte Zwecke ziehen. So fand man, daß die Viscosität der Lösungen von Nitrocellulosen abhängig ist vom Ausgangsmaterial, von der Nitriersäure, der Nitriertemperatur und Nitrierzeit, von Zusätzen zur Lösung usw., so daß also eine Anzahl von Komponenten, chemischer und physikalischer Art, gleichzeitig auf die Viscosität einwirkt.[1])

Auf die viscosimetrischen Untersuchungsmöglichkeiten von Lösungen der Cellulose in Kupferoxydammoniak haben besonders Ost[2]) und Klein[3]) hingewiesen.

Vorbehandlung des Ausgangsmaterials.

Über die Beeinflussung der Viscosität durch mechanische Behandlung des Ausgangsmaterials, z. B. durch Mahlen, liegen in der Literatur Angaben vor. Waentig[4]) hat Baumwolle trocken möglicht fein gemahlen und dann das Xanthogenat daraus hergestellt; er findet, daß diese Lösungen nur ein Drittel der Viscosität aufweisen, die den aus ursprünglichem Material hergestellten eigen ist. Dieselben Verhältnisse bekommt er bei der Verarbeitung von Celluloseschleim. Eine weitgehende mechanische Zertrümmerung der Cellulosefaser verursacht also eine starke Abnahme der Viscosität. Der Grund hierfür wird in der Vergrößerung der Oberfläche liegen, die den chemischen Reagenzien mehr Angriffspunkte bietet, als die unversehrte Faser.

Bei der thermischen Behandlung tritt ebenfalls eine Auflockerung der Molekülaggregate ein. Glum[5]) nutzt diese Erkenntnis aus, um ein Material zu erzeugen, dessen Viscose-

---

[1]) Lunge, Z. f. angew. Chem. **19**, 2051 (1906); Schwalbe, Chemie d. Cellulose, S. 302; Piest, Z. f. angew. Chem. **24**, 968 (1911); Robertson, Kolloidztschr. **28**, 219; Will, Z. f. angew. Chem. **32**, 133 (1919); Leysieffer, Kolloidchem. Beihefte **10**, 145.

[2]) Z. f. angew. Chem. **24**, 1892 (1911).

[3]) Diss. Hannover 1912.

[4]) Textilforschung **3**, 154 (1921).

[5]) D.R.P. 217316.

lösungen vor dem Verspinnen keine oder nur ganz kurze Reifung nötig haben. Er unterwirft die Cellulose in einem geschlossenen Gefäß einer Vorbehandlung durch Erhitzen auf über 140° während 4 Stunden. Die Lösungen sind dünnflüssig. Ähnliche Ergebnisse, die auch auf thermischer Behandlung beruhen, ließen sich Chardonnet[1]) und Berl[2]) durch Patente schützen.

Unsere Versuche ergaben, daß schon ein längeres Erhitzen auf etwa 100°, wie es beim gewöhnlichen Trocknen geschieht, sich in einer Abnahme der Viscosität der daraus hergestellten Lösungen äußert. Durch die üblichen chemischen Untersuchungsmethoden sind hierbei keine Unterschiede festzustellen. Die Viscosimetrie ist dagegen eine so empfindliche Methode, daß sie nach einem Ausspruch von Schwarz[3]) wie ein Vergrößerungsglas wirkt.

Wir fanden ferner, daß auch ein bei gleicher Temperatur verminderter Druck ein Geringerwerden der Zähflüssigkeit verursacht, und daß die Zeit, während der die Faser der Wärmewirkung ausgesetzt wird, ein weiterer Faktor ist, der diesen Vorgang beeinflußt. Kurzes Erhitzen auf höhere Temperatur zerstört den inneren Aufbau noch nicht; erst nach längerer thermischer Behandlung tritt eine Lockerung des Gefüges ein.

Die festgestellten Tatsachen machen es erklärlich, daß Cellulosearten, die gleichen Ursprungs sind und gleiche chemische Konstanten besitzen, die aber verschieden vorbehandelt worden sind, ein ganz abweichendes Verhalten, z. B. in ihrer Reaktionsfähigkeit und in den Lösungen, die aus ihnen hergestellt werden, zeigen können. Durch diese Befunde lassen sich auch die Unterschiede in den Viscositäten von Zellstofflösungen untereinander und vor allem gegenüber denen von Baumwolle erklären. Die Holz- und Strohzellstoffe werden bekanntlich bei allen technischen Verfahren zu ihrer Isolierung Temperaturen von 140—160° ausgesetzt. Dabei erleiden sie eine weitgehende innere Aufspaltung, die sich dann durch die Abnahme der Viscosität ihrer Lösungen und allgemein in einer

---

[1]) D.R.P. 64031.
[2]) D.R.P. 199885.
[3]) Kolloidztschr. 12, 32 (1913).

Faserschwächung äußert. Neuerdings sucht man diesem Übelstande durch veränderte Kochung der Zellstoffe[1]) bei niederer Temperatur und hohem Druck, den man durch eingepreßte Gase erzeugt, zu steuern. Die Temperaturen, die zur Isolierung von Zellstoffen angewandt werden, sollten 140° nicht übersteigen, wenn man ein Material bereiten will, das noch die typischen Celluloseeigenschaften besitzt. Klein[2]) weist auch auf diese Verhältnisse hin. Er sagt: „Die auffallendste und wertvollste Eigenschaft der Cellulose ist ihre Festigkeit und Elastizität. Hohe Temperaturen, Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel berauben die normale Cellulose rasch und dauernd dieser Eigenschaften."

Also nicht nur mechanische und calorische Einflüsse verursachen eine Änderung, sondern auch chemische Reagenzien. Quantitativ können diese Veränderungen durch Messung der Viscosität verfolgt werden. Die von uns an Xanthogenatlösungen ausgeführten Versuche bestätigen die Befunde Kleins. Bemerkenswert ist vor allem, daß die Viscoselösung von schon einmal gelöst gewesener Cellulose sich unter den angewandten Versuchsbedingungen in ihrer Viscosität der des Wassers nähert. Die Beobachtung, daß Viscoselösungen durch Verwendung von Hydrocellulose dünnflüssiger werden, haben sich Cross und Bevan durch ein Patent schützen lassen.[3])

Aus unseren Versuchen über die Vorbehandlung des Materials erkennt man, daß diese einen großen Einfluß auf die Qualität der Lösung ausübt. Hierdurch wird es erklärlich, daß bei vielen Untersuchungen von Cellulosereaktionen die einzelnen Experimentatoren verschiedene Resultate erzielt haben; sie haben eben mit verschieden vorbehandeltem Material gearbeitet. Es ist deshalb wesentlich, daß bei Untersuchungen mit Cellulose immer rohes Ausgangsmaterial benutzt wird, und daß der Autor genau seine Reinigungsmethode angibt, damit andere ihre Ergebnisse damit vergleichen können. Bei Baumwolle ist diese Forderung verhältnismäßig leicht durchzuführen, aber bei Untersuchungen an technischen Zellstoffen gestaltet

---

[1]) Clemm und Willstätter, D.R.P. 304214, Kl. 55a.
[2]) Diss. Hannover, 1912.
[3]) D.R.P. 92520, Kl. 12.

sich ein genaues vergleichendes Arbeiten viel schwieriger. Jede Fabrik arbeitet nach ihren eigenen Methoden, so daß aus dem gleichen Rohmaterial Zellstoffe erhalten werden, die in ihren Eigenschaften sehr verschieden voneinander sind.

Herstellung von Alkalicellulose.

Nach Untersuchungen von Piest[1]) besitzen die Nitrocelluloselösungen, die aus mercerisierter Baumwolle hergestellt werden, viel geringere Viscosität, als die aus ursprünglicher, nicht behandelter Baumwolle derselben Herkunft. Bei der Xanthogenatdarstellung ist nun das Mercerisieren oder besser gesagt die Herstellung von Alkalicellulose eine Teilreaktion des Verfahrens. Sie gehört also notwendig zur Bereitung des Dithiokohlensäureesters, und es kommt deshalb hier darauf an, zu untersuchen, welche Einflüsse Zeit, Temperatur und Konzentration auf den Herstellungsgang und die Viscosität ausüben.

Während bei Verwendung von 18 prozent. Natronlauge die Alkaliaufnahme unabhängig von der Einwirkungsdauer ist, wie wir im ersten Teil der Arbeit nachweisen konnten, fanden wir, daß die Lauge doch mit der Länge der Zeit eine Abnahme der Viscosität herbeiführt. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Angaben Schwalbes[2]), wonach die Cellulose in Natronlauge lange Zeit unverändert haltbar sein soll. Weiterhin ergaben unsere Versuche, daß die Bildung der Alkalicellulose in kürzester Zeit stattfindet; denn nur 5 Minuten mit Natronlauge behandelte Baumwolle gab schon klar lösliche Viscose.

Die Konzentration der Lauge beeinflußt die Viscosität ebenfalls. Bekanntlich werden zur Darstellung der Alkalicellulose bei dem Xanthogenatverfahren Laugen von 18—21% Natriumhydroxydgehalt verwendet, während man zum Mercerisieren vorteilhaft Laugen von höherer Konzentration benutzt. Diese sind zur Bereitung von Viscose ungeeignet, da die aus ihnen hergestellte Alkalicellulose sehr träge mit Schwefelkohlenstoff reagiert. Stellt man aber dann das normale Ver-

[1]) Z. f. angew. Chem. 24, 968 (1911).
[2]) Chemie der Cellulose S. 168 und 176.

hältnis zwischen Cellulose, Natriumhydroxyd und Wasser durch Verdünnen mit Wasser und Abpressen her, so findet man eine geringere Viscosität bei den Lösungen, deren Baumwolle eine Vorbehandlung mit starker Lauge erfahren hatte. Je konzentrierter die Natronlauge ist, desto weitergehend spaltet sie die Cellulose auf.

Die Temperatur, bei der die Bildung der Alkalicellulose stattfindet, ist ein weiterer Faktor der Viscosität. Bei unseren Versuchen fanden wir, daß die Mercerisationstemperatur einen zweifachen Einfluß auf die Viscosität der Lösungen ausübt. Je tiefer die Temperatur sinkt, und gleichfalls je höher sie steigt, desto geringer wird die Viscosität. In der Mitte, etwa bei 20°, erreicht sie ein Maximum. Die Ursachen für ein Absinken der inneren Reibung nach beiden Seiten scheinen auf zwei verschiedenen Wirkungen der Natronlauge zu beruhen. Es ist bekannt, daß bei höheren Temperaturen kein Mercerisationseffekt, d. h. kein Quellen und darauf folgendes Schrumpfen der Faser eintritt. Die Baumwolle verändert kaum ihr Aussehen, sie wird nicht schleimig und durchscheinend. Aber trotzdem wird die Cellulose angegriffen, wie wir durch viscosimetrische Messungen feststellen konnten. In diesem Falle wirkt also die Temperaturerhöhung im Verein mit der Natronlauge abbauend auf die Cellulose ein.

Bei tiefer Temperatur liegen die Verhältnisse anders. Hier kann man ja denselben Mercerisationseffekt mit Laugen von viel geringerem Natriumhydroxydgehalt erzielen, als wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet.[1]) Die Cellulose bindet, wie aus dem ersten Teil unserer Arbeit hervorgeht, mit fallender Temperatur immer mehr Alkali, und dieses wirkt nun ebenso ein, als wenn eine Lauge von höherer Konzentration angewandt würde. Aber durch diese Tatsache allein läßt sich der weitgehende Abbau nicht erklären. Beim Mercerisieren bei tiefen Temperaturen tritt bekanntlich starke Quellung und Schleimigwerden der Cellulose ein. Mit der Quellung scheint nun eine Zertrümmerung der Molekülverbände parallel zu gehen, und deshalb verringert sich in diesem Falle die Viscosität.

[1]) Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 44 u. 45; Kirchbacher, Z. f. angew. Chem. **23**, 2269 (1910).

Ähnliche Beobachtungen über ein Sinken der Viscosität bei tiefen Temperaturen hat auch Leysieffer[1]) bei Nitrocelluloselösungen gemacht. Er hat aber seinen Ergebnissen wenig Wert beigelegt, denn er erwähnt sie in seiner Arbeit nur nebenbei.

Wir beobachteten ferner, daß die Viscosität außer von Zeit, Temperatur und Konzentration auch noch von dem Verhältnis der Komponenten der Mercerisation, also der Cellulose, des Natriumhydroxyds und des Wassers abhängt. In der Praxis werden diese Verhältnisse durch das Entfernen der überschüssigen Alkalilauge geregelt. Man preßt die feuchte Fasermasse so weit ab, daß bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs 50 Teile Natriumhydroxyd und 150 Teile Wasser auf 100 Teile Cellulose vorhanden sind. Wir stellten nun Systeme her, in denen Wasser und Natriumhydroxyd in Menge vorhanden waren, die das erwähnte Verhältnis nicht erreichten. Hierbei erhielten wir keine vollständige Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs. Die Fasern blieben zum Teil unangegriffen und lösten sich deshalb nicht restlos. Ließ man dagegen die Sulfidierung bei einem Laugenüberschuß stattfinden, so verlief die Reaktion bis zu gewissen Grenzen vollständig, aber die Viscosität der daraus hergestellten Lösungen nahm mit dem Zuwachs der Laugenmenge ab. Falls der Überschuß zu groß wurde, trat zuerst eine Reaktion zwischen Natronlauge und Schwefelkohlenstoff ein, und der Schwefelkohlenstoff reichte dann nicht aus, um die Cellulose vollkommen in Xanthogenat überzuführen.

Die Verminderung der Viscosität hängt im vorliegenden Falle mit der Menge des vorhandenen Natriumhydroxyds zusammen; diese verursacht beim Sulfidieren eine stärkere Aufspaltung der Molekülaggregate, also die gleiche Erscheinung, die wir beim Reifen der Viscoselösungen kennen lernen werden.

Altern der Alkalicellulose.

Unsere Versuche ergaben, daß ebenso wie die Sulfidierung auch das Altern der Alkalicellulose abhängig ist von einem bestimmten Verhältnis der beteiligten Komponenten. Hierbei

[1]) Kolloidchem. Beihefte 10, 145.

äußert sich der Einfluß dieses Verhältnisses allerdings in umgekehrter Weise. Ein Überschuß an Lauge erzeugt beim Sulfidieren dünnflüssige Lösungen. Der Alterungsvorgang dagegen wird durch zuviel Lauge hintangehalten, und man bekommt als Endprodukt zähere Lösungen, als wenn man die Fasermasse, die die normalen Verhältnisse der Komponenten besitzt, altern läßt und sie dann auf Viscose verarbeitet. Je weniger man also die Natronlauge aus der Cellulose bei der Darstellung der Alkalicellulose abpreßt, desto langsamer verläuft das Altern.

Weitere Faktoren für diesen eigentümlichen Vorgang sind bei Verwendung des gleichen Produktes, das seine Komponenten im optimalen Verhältnis enthält, die Zeit, die Temperatur und das Licht. Da bei jeder Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Cellulose mit zunehmender Zeit ein fortschreitender Abbau stattfindet, so verursacht auch eine längere Alterungsdauer geringere Viscosität der Lösungen, als eine kürzere.

Über die Einflüsse der Temperatur finden sich die ersten Angaben bei Margosches.[1]) Alkalicellulose soll sehr empfindlich gegen erhöhte Temperatur sein, während sie bei niederer Temperatur nach 10 Tagen kaum eine Änderung erfahren hätte. Die viscosimetrischen Messungen von Lösungen, die aus bei höherer Temperatur gealterter Baumwolle hergestellt waren, bestätigen den ersteren Befund von Margosches. Aber auch ein Lagern bei 10° oder 0° bewirkt eine Abnahme der Zähflüssigkeit. Das Altern, d. h. die Aufspaltung der Cellulose durch Alkali, ist direkt abhängig von der Temperatur, hier tritt kein Maximum der Viscosität auf, wie wir es bei dem Mercerisieren feststellen konnten.

Eine weitere Beeinflussung der Geschwindigkeit des Alterungsprozesses konnten wir durch die Belichtung von Proben beobachten. Lösungen aus Alkalicellulose, die dem Sonnenlichte ausgesetzt worden waren, zeigten eine Abnahme der Viscosität.

Die Alterung ist also eine Reaktion, die aus einer Anzahl von Einzelwirkungen zusammengesetzt wird, welche sich gegenseitig verstärken oder abschwächen, und die sich vor allem

---

[1]) Die Viscose, Leipzig 1906, S. 41.

in der inneren Reibung der Lösungen, die aus gealterten Alkalicellulosen hergestellt werden, äußern. Die Viscosimetrie leistet zur Erkennung und Untersuchung dieser Vorgänge, bei denen keine oder nur geringe chemische Unterschiede eintreten, sehr gute Dienste.

Das Sulfidieren.

Nach der von Cross und Bevan aufgestellten Reaktionsgleichung für die Bildung der Viscose müßten 47% Schwefelkohlenstoff, berechnet auf das angewandte Material, genügen, um den Dithiokohlensäureester der Cellulose zu bilden. In der Praxis muß man einen Überschuß verwenden, da infolge seiner hohen Dampfspannung leicht ein Teil des Schwefelkohlenstoffs nicht zur Wirkung kommt. Andernfalls wird die Faser nicht vollkommen sulfidiert. Verwendet man noch größere Mengen Schwefelkohlenstoff als die, welche unbedingt nötig sind, ein Fall, der in der Praxis wohl nicht vorkommen wird, so bekommt man Lösungen, die zäher sind, als die unter normalen Bedingungen hergestellten. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß der Schwefelkohlenstoffüberschuß mit dem freien Natriumhydroxyd reagiert und salzartige Wechselwirkungsprodukte bildet. In der Lösung entsteht eine geringere Konzentration als gewöhnlich, und von dieser ist die Viscosität abhängig. Leitet man z. B. in eine normal hergestellte Viscoselösung Kohlensäure ein, so steigt die Viscosität ebenfalls, und am Ende koaguliert bekanntlich die Masse.

Die Sulfidierung ist eine Zeitreaktion, zu deren Vollendung je nach den Umständen 4—6 Stunden nötig sind. Unterbricht man die Reaktion vor dieser Zeit, so bekommt man nur teilweise lösliche Produkte. Wenn man aber die sulfidierte Masse länger als nötig stehen läßt, so findet auch hier infolge der Anwesenheit des freien Alkalis ein Abbau und eine Viscositätsverringerung der Lösungen statt.

Der Einfluß der Temperatur bei der Sulfidierung verläuft gesetzmäßig. Je tiefer man abkühlt, desto langsamer und je höher man erhitzt, desto schneller findet die Reaktion statt. Die Viscositäten nehmen in gleicher Weise mit steigender Temperatur der Sulfidierung ab. Hier tritt wieder das Altern, also die Einwirkung des Alkalis, in die Erscheinung.

Das Lösen.

In der Technik erfolgt die Lösung des sulfidierten Produktes mit starker Natronlauge. Die schleimige Masse wird dann zum Gebrauch auf die gewünschte Stärke durch Wasser verdünnt. Ursprünglich wurde zum Lösen nur Wasser benutzt.[1]) In einem Patent der Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. Frankfurt a. M.[2]) sind die Vorzüge der Lösung in Alkalien gepriesen: „Die Lösung erfolgt leichter als in Wasser, sie ist auch dünnflüssiger." „Die nachherige Haltbarkeit der Lösungen ist bedingt durch den Gehalt an Alkali." Daß die Viscosität der Lösung von dem Alkaligehalt abhängig ist, erwähnt auch Stearn[3]): „Das Cellulosexanthat wird dann in Wasser oder Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, wobei die Alkalimenge so zu bemessen ist, daß der geeignete Flüssigkeitsgrad erreicht wird." Unsere Untersuchungen bestätigen, daß die Viscosität von der Konzentration des in der Lösung enthaltenen freien Natriumhydroxyds abhängt.

Reifen der Viscoselösung.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Viscoselösungen beim Stehen Veränderungen ihrer Eigenschaften erfahren. Anfangs kann man das durch schwache organische Säuren oder Alkohol ausgefällte Xanthogenat wieder in Wasser lösen, in einem späteren Stadium erfolgt die Wiederlösung nur noch durch Alkalilauge. Früher faßte man den Reifungsprozeß als eine Polymerisation auf. Ost, Westhoff und Gessner[4]) haben den Vorgang eingehend untersucht und neue Resultate durch Vergleiche mit Stärkeviscose erzielt. Sie nehmen an, daß sich primär ein Produkt bildet, das durch folgendes Formelbild ausgedrückt werden kann:

$$(C_6H_9O_5(ONa).OCS_2Na)_n .$$

Beim Reifen setzt eine Hydrolyse ein, die nach zwei Richtungen

---

[1]) Cross u. Bevan, D.R.P. 70999.
[2]) D.R.P. 183623.
[3]) Brit. Pat. 2526 (1902).
[4]) Ann. Chem. 382, 340 (1911).

verläuft: einmal Abspaltung des Alkoholatnatriums und zweitens Verseifung der Sulfocarbonatgruppe:

1. $(C_6H_8O_3(ONa).OCS_2Na)_n + n\text{-}H_2O \ldots$
$(C_6H_9O_4.OCSNa)_n + n\text{-}NaOH.$

2. $(C_6H_9O_4.OCS_2Na)_n + {}^1/_2 n\text{-}H_2O \ldots$
$(C_{12}H_{19}O_9.OCS_2Na)\,{}^1/_2 n + {}^1/_2 n\text{-}CS_2 + {}^1/_2 n\text{-}NaOH.$

Unabhängig von dieser Abspaltung, die mit der Koagulation endet, findet eine Verkleinerung der Cellulosemoleküle durch das Alkali statt; dadurch wird ein Sinken der Viscosität bewirkt.

Aus unseren Versuchen ergibt sich die folgende Formulierung für den Reifungsprozeß: Der Dithiokohlensäureester der Cellulose ist eine unbeständige Verbindung, die, abhängig von Zeit und Temperatur, hauptsächlich zwei Umsetzungen erleidet. Mit steigender Temperatur wird sie immer mehr in ihre Ausgangsstoffe zerlegt, d. h. es tritt eine Verseifung des Esters ein. Cellulose wird zurückgebildet und nebenbei entstehen Produkte der Wechselwirkung zwischen Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff. Eine reifende Lösung enthält also Celluloseester, teilweise verseifte Ester und regenerierte Cellulose nebeneinander. Der zweite Vorgang, der gleichzeitig, aber unabhängig von der Verseifung stattfindet, ist die Aufspaltung der Molekülaggregate der Cellulose durch die Einwirkung von Natronlauge. Hierdurch wird die Abnahme der Viscosität beim Reifen verursacht. Eine Zunahme der Zähflüssigkeit gleich nach dem Lösen findet nur dann statt, wenn nicht genügend freies Natriumhydroxyd vorhanden ist, um die Molekülaggregate aufzuspalten. In diesem Falle ist die verseifte Menge größer als diejenige, welche durch das Alkali zerkleinert wird. Die Zertrümmerung der Molekülverbände ist keine spezifische Eigenschaft der Reifung. Sie tritt immer ein, wenn Cellulose und Alkali in Wechselwirkung treten, so z. B. beim Mercerisieren, beim Altern, beim Lösen usw. Die bei der Verseifung abgeschiedene Hydratcellulose wird durch die anwesende Natronlauge in kolloider Lösung gehalten und bildet erst ganz allmählich das typische Viscosegel.

Bei der Viscosereaktion greifen also viele Einzelreaktionen ineinander und überlagern sich. Der Hauptfaktor für die

Viscosität der Xanthogenatlösungen ist das Natriumhydroxyd. Dieses wirkt in jedem Falle abbauend auf die Cellulose ein und verringert die innere Reibung der Lösungen.

Nur durch die Kenntnis der Einflüsse von Temperatur, Zeit, Konzentration, Belichtung usw. kann man die Gesamtreaktion so gestalten, wie man sie haben will. Das Ausgangsmaterial und seine Vorbehandlung sind wichtige Punkte für die Güte der Viscoselösung. Bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen kommt man zu annähernd konstanten Werten für die Viscositäten der Lösungen. Aber umgekehrt kann man aus den Viscositäten, die man bei Versuchen bekommt, bei denen man genau nach den erprobten Bedingungen gearbeitet hat, Rückschlüsse auf das Ausgangsmaterial und die Vorbehandlung desselben ziehen. Man kann also durch Viscositätsmessung ein Material prüfen, ob es für die eine oder die andere Verwendungsart geeignet ist.

Versuchsbericht.

Ausgangsmaterialien.

Als Untersuchungsmaterial wurde die nach der gleichen Methode wie im ersten Teil gereinigte Baumwolle benutzt. Dasselbe gilt für die verwendete Natronlauge. Der käufliche Schwefelkohlenstoff wurde nochmals destilliert und dann unter Lichtabschluß aufbewahrt. Er war wasserklar und hatte einen Siedepunkt von 46,2°.

Apparaturen.

Für die Bestimmung der Viscosität gibt es verschiedene Möglichkeiten, die auf der Ausflußzeit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge aus einer Capillare, auf der Fallzeit einer Kugel und der Steigzeit einer Gasblase beruhen. Aus allen drei Prinzipien haben sich Methoden entwickelt. Für die hier ausgeführten Versuche wurde die Ausflußmethode in der Modifikation benutzt, die Ostwald angegeben hat.[1]) Sie hat

---

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, Leipzig 1920, S. 232.

den Vorteil, in einem handlichen Apparat und mit wenig Flüssigkeit ausgeführt werden zu können.

Der Apparat besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel sich aus einem Maßgefäß und einer anschließenden Capillare zusammensetzt. Der andere Schenkel ist erweitert und dient als Vorrats- und Niveaugefäß. Das von uns benutzte Viscosimeter hatte ungefähr die von A. von Fischer[1]) angegebenen Ausmessungen, da die untersuchten Flüssigkeiten meist sehr zäh waren. Das Meßgefäß besaß 20 ccm Inhalt, die Capillare hatte eine Länge von 150 mm und einen Durchmesser von 2,5 mm. Das Viscosimeter wurde zu jeder Messung mit 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt, und diese durch Saugen in das Meßgefäß gebracht. Sämtliche Messungen wurden in einem gläsernen Thermostaten ausgeführt, dessen Temperatur ständig auf 20° gehalten wurde. Zum Messen der Ausflußzeiten diente eine Stoppuhr mit Einteilung in $^1/_5$ Sekunden.

Der Wasserwert des benutzten Viscosimeters betrug bei 20° 3,8 Sekunden. Dieser wurde aber bei den Resultaten nicht in Rechnung gezogen. Die Viscositätszahlen, die im folgenden gegeben sind, sind immer die tatsächlichen Ausflußzeiten des Apparates. Auf eine Umrechnung der gefundenen Werte in den Viscositätskoeffizienten wurde verzichtet, da hierdurch bei der vergleichenden Betrachtung der Resultate keine Änderung eintritt. Bei den viscosimetrischen Messungen müßte eigentlich noch der Einfluß des spezifischen Gewichtes der untersuchten Flüssigkeit in Betracht gezogen werden; aber die hier gemessenen Lösungen hatten in fast allen Fällen gleiche Dichte, so daß dieser Faktor unberücksichtigt bleiben konnte. Nur beim Lösen in Laugen von verschiedener Konzentration änderten sich die spezifischen Gewichte, aber auch hier war der Unterschied so gering, daß dadurch das Endergebnis nicht wesentlich verschoben wurde.

Vorversuche.

In der Praxis werden die Viscoselösungen mit einem Gehalt von 6—8 % Cellulose hergestellt, um brauchbare Spinn-

[1]) Kolloidztschr. 29, 260.

lösungen zu liefern. Für die Untersuchungen mit dem beschriebenen Viscosimeter waren diese Konzentrationen zu hoch, und deshalb wurde eine Cellulosekonzentration ausprobiert, die gut meßbare Werte lieferte.

4 Proben Baumwolle zu je 1 g wurden mit 10 ccm 18 prozent. Natronlauge versetzt, nach 2 Stunden von der überschüssigen Lauge befreit, mit 0,6 ccm Schwefelkohlenstoff sulfidiert und dann je eine Probe a) in 30 ccm 8 prozent., b) in 50 ccm 8 prozent., c) in 100 ccm 4 prozent. und d) in 200 ccm 4 prozent. Natronlauge gelöst. 18 Stunden nach dem Ansetzen der Lösung betrug die Viscosität:

Menge ccm	Konzentration der Lauge %	Cellulosegehalt %	Ausflußzeit
30	8	3	fließt nicht
50	8	2	über 60 Minuten
100	4	1	240 Sekunden
200	4	½	20 „

Dieser Vorversuch ergibt, daß eine 1 % Cellulose enthaltende Viscoselösung am geeignetsten für die Vergleichsversuche mit dem beschriebenen Viscosimeter ist.

Herstellung der Viscoselösung.

Die gereinigte Baumwolle wurde in Portionen zu je 1 g abgewogen, und von einer der Wassergehalt bestimmt. Dieser betrug 6,50 %. Die Proben enthielten also 0,9350 g absolut trockene Cellulose. Von verschiedenen Methoden zur Herstellung der Viscoselösung hat sich die hier beschriebene als am brauchbarsten für die Versuche erwiesen. Die Probe von 1 g Baumwolle wurde in einem etwa 40 ccm großen Wägegläschen mit 10 ccm 18 prozent. Natronlauge von 20° durchtränkt und gut durchgeschüttelt. Beim Befeuchten trat augenblicklich ein Glasigwerden der Fasermasse, der bekannte Mercerisationseffekt, ein. Das Wägegläschen wurde in einem Thermostaten bei 20° 2 Stunden aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde die Baumwolle auf einer Porzellannutsche mit sehr

engen Löchern von der überschüssigen Natronlauge befreit und mit einem Glasstopfen so weit abgepreßt, daß das feuchte Produkt 3 g wog. Bei manchen Versuchen war ein so weitgehendes Abnutschen nicht möglich; in solchen Fällen ließ man den letzten Anteil Lauge von gehärtetem Filtrierpapier aufsaugen, zwischen dem die Masse gepreßt wurde. Die Alkalicellulose wurde nun mit Pinzetten möglichst schnell, um den schädlichen Einfluß der Luftkohlensäure auszuschließen, aufgelockert und in eine 200 ccm große Pulverflasche mit Glasstopfen gegeben. In diesem Gefäß wurde sie mit 0,6 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und gut verschlossen in einem Thermostaten von 20° aufbewahrt. Die Schwefelkohlenstoffmenge war zwar größer als die theoretisch nötige, aber bei den verwendeten kleinen Portionen mußte ein Überschuß angewandt werden, um eine vollkommene Reaktion zu erzielen. Etwa alle Stunden wurde der Inhalt der Flaschen durchgeschüttelt. Er färbte sich nach $^1/_2$—1 Stunde hellgelb: ein Zeichen für den Beginn der Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Alkalicellulose. Nach 6 Stunden war die Bildung der Viscose vollendet, und die gequollene Masse wurde in demselben Gefäß mit 100 ccm 4 prozent. Natronlauge versetzt. Sie quoll anfangs stark darin auf und löste sich allmählich zu einer gelben viscosen klaren Flüssigkeit. Durch häufiges Schütteln wurde der Lösungsvorgang wesentlich beschleunigt. Manchmal bildeten sich beim Lösen schleimige Klumpen, die sich nur sehr schwer zerteilten. In solchen Fällen wurden der Masse gereinigte Kieselsteine von etwa Erbsengröße oder Glaskugeln zugefügt, und nunmehr durch Schütteln leicht vollkommene Lösung erzielt. Das Lösen geschah ebenfalls im Thermostaten bei 20°. 16 Stunden nach dem Beginn des Lösens erfolgte die Messung der Viscosität.

Die Empfindlichkeit des benutzten Viscosimeters ist groß, geringe Änderungen der Temperatur verursachen schon starke Differenzen der Ausflußzeiten. Man muß also die Messungen bei konstanter Temperatur ausführen, die in unserem Falle natürlich dieselbe war, wie die des Thermostaten. Ebenso ist es nötig, vor jeder Messung die zu untersuchende Flüssigkeit gut durchzuschütteln, um irgendwelche Inhomogenitäten aufzuheben. Berücksichtigt man diese Fehlerquellen, so bekommt

man für die wiederholten Messungen derselben Lösungen gut übereinstimmende Werte, die höchstens um 1 % voneinander abweichen. Stellt man nun aus dem gleichen Ausgangsmaterial nach der angegebenen Methode unter Konstanthaltung sämtlicher Faktoren Viscoselösungen her, so waren die gefundenen Werte nicht immer einander vollkommen gleich. Es traten Schwankungen um mehrere Prozent auf. Diese ließen sich auch beim peinlichsten Arbeiten nicht vollkommen ausschalten und sind als Versuchsfehler mit in Kauf zu nehmen. Die Unterschiede sind allerdings nicht so groß, daß sie die Versuchsergebnisse bei Veränderung eines Faktors merklich beeinträchtigen oder gar verdecken.

A. Vorbehandlung des Ausgangsmaterials.

1. Thermische Behandlung.

Baumwollproben zu je 1 g wurden auf verschiedene Weise thermisch behandelt. Zu diesem Zwecke schlossen wir sie in Reagenzröhrchen mit einem durchbohrten Stopfen ein. Durch die Durchbohrung führte eine enge Capillare. Das Erwärmen geschah in konstant siedenden Flüssigkeiten, die sich in einem Kolben mit Rückflußkühler befanden. Die dünne Glasröhre führte durch den Kühler hindurch und ließ den durch die Ausdehnung entstehenden Überdruck und die Wasserdämpfe entweichen. Die Proben wurden in diesen Thermostaten 3 Stunden lang erhitzt.

Eine Probe blieb als Vergleichsobjekt unbehandelt; eine zweite wurde in einem zu Trockenbestimmungen benutzten Heizexsiccator im Vakuum von etwa 20 mm bei 90° 15 Stunden aufbewahrt. Die Behandlung der übrigen Proben erfolgte während 3 Stunden in siedendem Wasser bei 100°, in siedendem Toluol bei 110°, in siedendem Xylol bei 138°, in siedender Chlorcalciumlösung bei 145° und während 6 Stunden in siedender Chlorcalciumlösung bei derselben Temperatur.

Nach der Behandlung wurden die Proben zu Viscoselösung verarbeitet, und 16 Stunden nach ihrer Lösung die Viscosität gemessen. Diese betrug:

Behandlung	Ausflußzeit
1. keine	132 Sekunden
2. 90° 20 mm 17 Stunden	106 „
3. 100° 3 Stunden	128 „
4. 110° 3 „	115 „
5. 138° 3 „	86 „
6. 145° 3 „	27,4 „
7. 145° 6 „	9,6 „

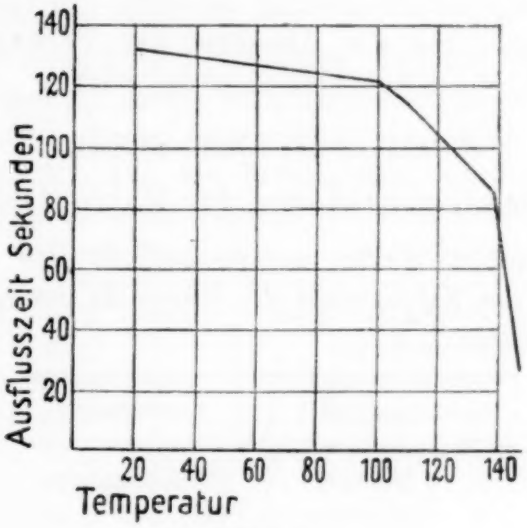


Fig. 4.

Mit zunehmender Temperatur erleidet die Cellulose eine tiefgehende Veränderung ihrer Beschaffenheit, wie man aus der Abnahme der Viscosität der Lösungen erkennen kann. Bemerkenswert ist, daß die Probe, die bei vermindertem Druck längere Zeit auf 90° erwärmt wurde, geringere Viscosität besaß, als die kürzere Zeit auf 100° erhitzte. Bei gleicher Temperatur hängt die Viscosität also noch von der Zeitdauer der Einwirkung ab, was sich auch aus den Versuchen 6 und 7 ergibt. Aus der zugehörigen Kurve erkennt man, daß oberhalb 140° der Abbau in erhöhtem Maße einsetzt.

2. Chemische Vorbehandlung.

Proben zu 1 g von Cellulosen verschiedener chemischer Vorbehandlung wurden in Viscoselösung übergeführt. Die folgende Tabelle läßt die Einflüsse erkennen:

Material	Ausflußzeit
1. unbehandelt	125 Sekunden
2. 3 Stunden mit Hypochlorit gebleicht	87 „
3. 6 „ „ „ „	60 „
4. Hydrocellulose nach Girard	14 „
5. Paulyseide	4,6 „
6. Viscoseseide	6 „

Jede chemische Behandlung schwächt die Cellulose. Besonders deutlich tritt die Abnahme der Viscosität bei den Proben zutage, die schon einmal gelöst waren.

B. Bildung der Alkalicellulose.

1. Einwirkungsdauer der Natronlauge.

An 4 Proben wurde untersucht, ob die zunehmende Wirkungszeit der Natronlauge die Viscosität der resultierenden Lösung beeinflußt:

Einwirkungszeit	Ausflußzeit
1. 5 Minuten	227 Sekunden
2. 2 Stunden	211 „
3. 3 „	173 „
4. 25 „	136 „

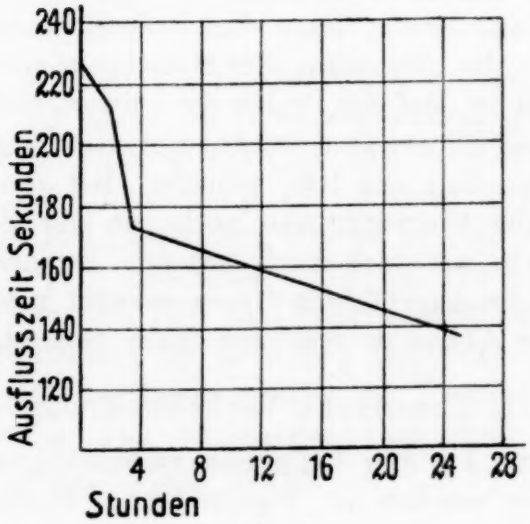


Fig. 5.

Nach 5 Minuten ist die Reaktion zwischen Natronlauge und Cellulose schon beendet, da bei dem Versuch 1 vollkommen klare Lösung erzielt wurde. Mit der Dauer der Einwirkung fällt die Viscosität der Lösung, so daß auch die Cellulose durch das bloße Verweilen in Natronlauge allmählich abgebaut wird.

2. Konzentration der Natronlauge.

Zur Untersuchung dieser Frage wurden 7 Proben Baumwolle mit Laugen von 16, 18, 21, 25, 30, 35 und 40 % Natriumhydroxydgehalt mercerisiert. Die auf 3 g abgepreßten Proben enthielten etwas verschiedene Mengen an Natriumhydroxyd; aber dieser Unterschied verschiebt die Resultate nicht wesentlich. Aus der Tabelle sieht man das Weitere:

Konzentration	Ausflußzeit
1. 16 % NaOH	nicht vollkommen gelöst
2. 18 „ „	191 Sekunden
3. 21 „ „	188 „
4. 25 „ „	174 „
5. 30 „ „	nicht vollkommen gelöst
6. 35 „ „	„ „ „
7. 40 „ „	„ „ „

Die Alkalicellulosen, die mit den verschiedenen Laugen hergestellt wurden, unterschieden sich schon durch ihren Griff. Bei den Versuchen 1—4 traten geschmeidige, durchscheinende Produkte auf, während 5—7 spröde Alkalicellulosen mit hartem Griff lieferten. Auch auf die Geschwindigkeit der Sulfidierung hatte die Zusammensetzung der Alkalicellulose einen Einfluß. Nach 6 stündiger Einwirkung von Schwefelkohlenstoff zeigten die Fasermassen der Proben 1—3 die gelbe Farbe, die die gewöhnlichen Sulfidierungsprodukte besitzen. Von 4—7 wurde die Farbe in steigendem Maße heller, so daß die Probe 7 nur noch ganz schwach hellgelb aussah. Diese Abnahme der Farbtiefe deutet auch auf Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit hin.

Am deutlichsten treten die Unterschiede, die bei der Einwirkung verschiedener Natronlaugen entstehen, beim Lösen der sulfidierten Produkte hervor. Die Probe 1 gab keine

homogene klare Lösung. Es blieben noch Faserpartikelchen ungelöst. In diesem Falle reicht die Konzentration der Lauge nicht zur Bildung der Alkalicellulose aus, die zur vollständigen Reaktion nötig ist. Außerdem geht der Schwefelkohlenstoff mit der nicht gebundenen Alkalimenge leicht und schnell Verbindungen ein, wie wir später sehen werden.

Die Proben 2—4 zeigten eine gute vollkommene Löslichkeit in 4 prozent. Natronlauge. Die mit stärkeren Laugen hergestellten Proben 5—7 waren wieder in wachsendem Maße unlöslich, sie quollen nur stark auf, dabei schied sich bei ihnen unverbrauchter Schwefelkohlenstoff in Tröpfchenform wieder ab. Bei diesen Versuchen rührt die Unlöslichkeit von dem Mangel an Wasser her, das ein wesentlicher Faktor der Reaktion ist. Aus den Ausflußzeiten sieht man, daß mit Zunahme der Konzentration die Viscositäten geringer werden.

Um die vorliegenden Verhältnisse eingehender zu prüfen, wurden nochmals 5 Proben mit 18-, 25-, 30-, 35- und 40prozent. Lauge 2 Stunden lang mercerisiert und dann so weit mit Wasser verdünnt, daß sämtliche Laugen 18 % Natriumhydroxyd enthielten. Auf diese Weise konnte zuerst die starke Lauge einwirken, während dann die normalen Bedingungen zur Sulfidierung gegeben waren. 20 Minuten nach der Verdünnung wurden die Proben auf 3 g abgepreßt und nach der festgelegten Methode weiterbehandelt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Konzentration	Ausflußzeit
1. 18 %	195 Sekunden
2. 25 „	159 „
3. 30 „	129 „
4. 35 „	111 „
5. 40 „	103 „

Hierbei zeigt sich sehr deutlich, daß stärkere Laugen auch einen stärkeren Eingriff auf die Cellulose ausüben (vgl. das Schaubild auf der folgenden Seite).

Im Anschluß an die eben beschriebenen Versuche wurden noch einige Fragen über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natronlauge und die der hygroskopischen Feuchtigkeit der Cellulose gegenüber konzentrierter Natronlauge behandelt.

Von großer Bedeutung für die Viscosereaktion ist sicherlich eine genaue Kenntnis der Reaktionen zwischen Natronlauge und Schwefelkohlenstoff. Wenn man Schwefelkohlenstoff mit Lösungen von Alkalien und von Ammoniak reagieren läßt, so bildet sich allmählich eine gelbrote Flüssigkeit, die Salze der Trithiokohlensäure, der Kohlensäure und andere Verbindungen enthält. Die Bildung dieser Produkte ist von der Konzentration der Alkalilösungen abhängig, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

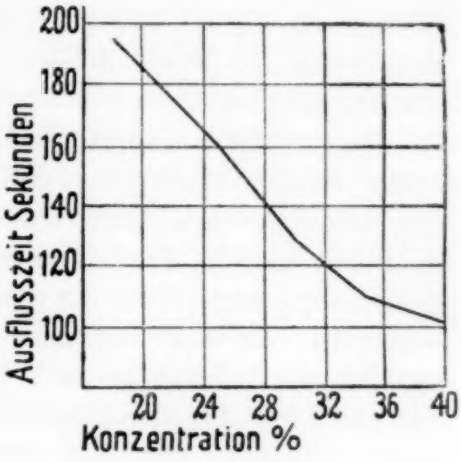


Fig. 6.

Zu je 10 ccm Natronlauge von a) 8 %, b) 21 % und c) 40 % Natriumhydroxydgehalt wurden in einem Erlenmeyerkolben 4 Tropfen Schwefelkohlenstoff gegeben, und darauf die Kolben verschlossen und gut durchgeschüttelt. Die 8 prozent. Lauge begann fast augenblicklich mit dem Schwefelkohlenstoff zu reagieren. Die Lösung wurde gelb, und die Schwefelkohlenstoffmenge nahm ab. Bei der 21 prozent. Lauge trat ganz allmählich Gelbfärbung ein. Nach 24 stündiger Einwirkung bei Zimmertemperatur war in a) die Schwefelkohlenstoffmenge verbraucht, in b) waren noch Tröpfchen und in c) fast die ganze Menge vorhanden. Verdünnte Lösungen von Alkalien reagieren also bedeutend schneller und vollständiger mit Schwefelkohlenstoff als konzentriertere. Das Wasser ist demnach ein zur Bildung der Verbindungen zwischen Schwefelkohlenstoff und Alkalien notwendiger Faktor.

Hiernach ist es erklärlich, daß Cellulose, die mit starker Natronlauge mercerisiert wird, nur sehr träge oder gar nicht mit Schwefelkohlenstoff Viscose bildet. Aber auch von einer Konzentration von etwa 16 % an abwärts war unter den gegebenen Bedingungen die restlose Überführung der Cellulose in den Dithiokohlensäureester nicht möglich. In diesem Falle reagierte der Schwefelkohlenstoff leichter mit dem nur lose an

der Cellulose haftendem Alkali und bildete die verschiedensten gelben Wechselwirkungsprodukte. Einmal verursacht also ein Mangel an Natriumhydroxyd, das andere Mal ein solcher an Wasser die Unvollständigkeit der Viscosereaktion. Im Mikroskop betrachtet sahen die ungelösten Fasern in beiden Fällen wie angenagt aus.

Eine weitere Untersuchung sollte Aufschluß über die Ursache der Sprödigkeit und Härte der Alkalicellulosen liefern, die mit höher konzentrierten Laugen hergestellt wurden, da man mit gewöhnlichen Mercerisierlaugen bis zu etwa 30 % Natriumhydroxydgehalt ein geschmeidiges, gequollenes Produkt bekommt. Absolut trockene Cellulose ist ebenfalls etwas spröder als luftfeuchte und besitzt einen knisternden Griff. Hieraus folgt, daß die Elastizität zum Teil vom Feuchtigkeitsgehalt abhängt, und aus diesem Grunde versetzt man die Lösungsmittel für Cellulosederivate oft mit dem hygroskopischen Glycerin, um ein geschmeidigeres Produkt zu erhalten. Zur Klärung der vorliegenden Frage wurde das Verhältnis der Dampfspannungen von Cellulosefeuchtigkeit und Natronlauge verschiedener Konzentrationen zueinander untersucht.

Vier genau eingewogene Proben Baumwolle wurden in Exsiccatoren, die 1. mit 8-, 2. mit 18-, 3. mit 30- und 4. mit 40 prozentiger Natronlauge beschickt waren, aufbewahrt. Nach 24 Stunden wurden die Proben wieder gewogen und ihre Zu- oder Abnahme in Prozenten berechnet:

	Lauge %	Einwage g	Nach 24 Std. g	Differenz g	Zu-Abnahme %
1.	8	0,8658	0,9134	+0,0476	+5,50
2.	18	1,0800	1,1028	+0,0228	+2,15
3.	30	1,1604	1,1522	−0,0032	−0,71
4.	40	1,0503	1,0232	−0,0279	−2,62

Mit wachsender Konzentration nimmt die Dampfspannung des Wassers in der Natronlauge ab, und die Laugen von etwa 27 % an besitzen einen geringeren Dampfdruck als die hygroskopische Feuchtigkeit der Cellulose. Wenn also 40 prozent. Laugen mit lufttrockener Cellulose in Berührung kommen, so entziehen sie ihr hygroskopisches Wasser und machen sie

spröde. In diesen Erscheinungen liegt auch die Ursache für die schwerere Netzbarkeit der Cellulose durch starke Laugen, als durch solche mit bis zu 27% Natriumhydroxyd.

3. Einfluß der Mercerisationstemperatur.

Die Wirkung, die die Temperatur, bei welcher die Mercerisation ausgeführt wird, auf die Viscosität ausübt, wurde an neun Proben untersucht. Sie blieben 2 Stunden lang in Thermostaten von −20 bis +30° mit 18 prozent. Natronlauge in Berührung, wurden dann abgepreßt und zu Viscoselösung verarbeitet.

	Mercerisationstemperatur	Ausflußzeit
1.	−20°	70 Sekunden
2.	−10°	93 „
3.	0°	129 „
4.	+10°	173 „
5.	+20°	195 „
6.	+30°	176 „
7.	+40°	147 „
8.	+60°	122 „
9.	+80°	97 „

Beim Mercerisieren zeigte sich, daß die Versuche 1 und 2 sehr stark gequollene, schleimige Alkalicellulose lieferten. 3 bis 5 waren normal, während 6 bis 9 kaum gequollen erschienen. 9 war außerdem nach 2 Stunden schwach gelb gefärbt; das Auftreten der Farbe deutet auf beginnende Zersetzung hin. Beim Sulfidieren setzte die Reaktion zuerst bei den Proben 1 und 9 ein, sie wurde schon nach kurzer Zeit gelb, dann folgten 2, 3 und 8, zuletzt die übrigen. Auch beim Lösen machte sich der Temperatureinfluß stark

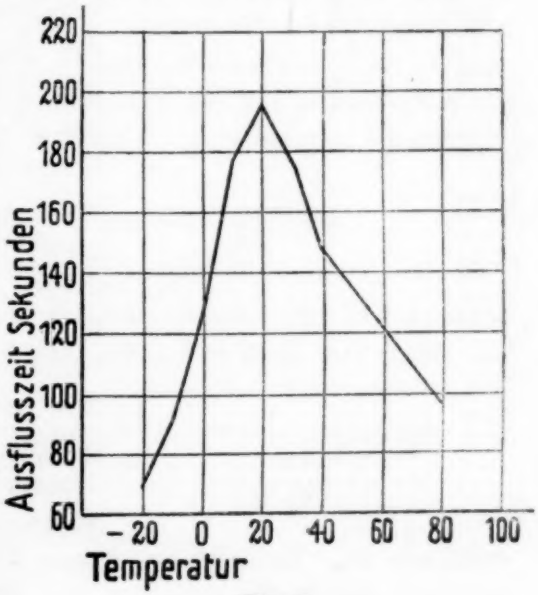


Fig. 7.

bemerkbar. Die Produkte, die die niedrigen Ausflußzeiten hatten, lösten sich bedeutend leichter, als diejenigen mit hohen.

Aus dem zugehörigen Schaubild (Fig. 7) geht hervor, daß sich zwei Kurven schneiden und ein Maximum der Viscosität liefern.

4. Einfluß des Abpressens der Lauge.

Im folgenden soll festgestellt werden, wie sich die Viscosität mit der anwesenden Laugenmenge ändert. Zu diesem Zwecke wurden die Proben nach zweistündigem Verbleiben in 18 prozent. Natronlauge verschieden stark abgepreßt.

Abgepreßt auf	Ausflußzeit
1. 3 g	180 Sekunden
2. 3,8 g	112 „
3. 4 g	78 „
4. 5 g	50 „

Bei den Ergebnissen ist zu berücksichtigen, daß die Lösungen nicht vollkommen einheitlich waren, da der Natriumhydroxyd- und auch der Wassergehalt der einzelnen Proben infolge des verminderten Abpressens verschieden war. Hierdurch werden die Unterschiede der Resultate allerdings etwas vergrößert, aber ein Parallelversuch mit normal hergestellter Viscoselösung, der beim Lösen dem Versuch 4 entprechend 2 g 18 prozent. Natronlauge hinzugefügt wurde, ergab nach 16 Stunden eine Ausflußzeit von 148 Sekunden. Hier zeigt sich also noch ein sehr starker Unterschied, der auf die Einwirkung des überschüssigen Natriumhydroxyds während des Sulfidierens zurückzuführen ist. Es tritt bei diesen Versuchen gleich von Anfang an eine Art Reifungsprozeß ein. Die Proben 3 und 4 waren

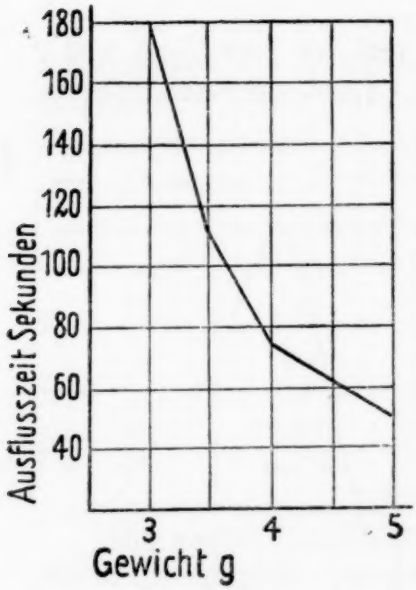


Fig. 8.

nach dem Sulfidieren schon zu einer homogenen Masse zusammengeflossen.

Wurde noch weiter als auf 3 g abgepreßt, z. B. auf 2,5 g, so erfolgte keine vollkommene Reaktion zwischen dem Schwefelkohlenstoff und der Alkalicellulose. Ein beträchtlicher Teil der Fasern blieb ungelöst. Bei Proben von Alkalicellulose, die im Vakuum vollständig entwässert und dann mit Schwefelkohlenstoff zur Reaktion gebracht wurden, trat überhaupt keine Reaktion ein. Beim Lösen des Produktes schied sich der Schwefelkohlenstoff wieder aus und reagierte nun erst mit der Natronlauge, die zum Lösen benutzt wurde. Kam andernfalls der Schwefelkohlenstoff gleich zu der noch in der Mercerisationslauge befindlichen Fasermasse, so reagierte der Schwefelkohlenstoff zuerst mit dem Natriumhydroxyd und reichte nicht mehr aus, die Cellulose vollkommen in den Dithiokohlensäureester überzuführen.

1 g Baumwolle wurde in einer Pulverflasche mit 10 ccm 18 prozent. Natronlauge versetzt, und 2 Stunden später 0,6 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugegeben. Nach 48 Stunden war eine gelbe Lösung entstanden, in der Fasern herumschwammen. Diese nicht gelösten Fasern wurden auf einem gehärteten Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Endgewicht betrug 0,7318 g; angewandt wurden 0,9350 g absolut trockene Baumwolle. Beim Sulfidieren der Alkalicellulose in überschüssiger Natronlauge hat der Schwefelkohlenstoff noch ausgereicht, um 0,2032 g Cellulose in Lösung zu bringen.

C. Einfluß des Alterns auf die Viscosität.

1. Zeitdauer des Alterns.

Die Viscosität ist beim Altern ebenso wie bei anderen Alkalieinwirkungen auf Cellulose eine Funktion der Zeit, wie die folgende Tabelle ergibt:

Mercerisationszeit	Alterungszeit	Ausflußzeit
1. 2 Stunden	—	192 Sekunden
2. 2 „	24 Stunden	58 „
3. 2 „	48 „	31 „
4. 2 „	96 „	13 „
5. 98 „	—	56 „

Im Abschnitt B 1 sahen wir, daß die Cellulose beim längeren Liegen in Natronlauge auch stärker angegriffen wird. Beim Altern tritt dieser Abbau und somit auch das Sinken der

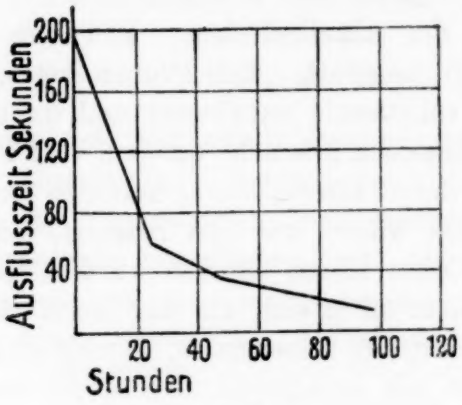


Fig. 9.

Viscosität in noch gesteigertem Maße ein, wie ein Vergleich zwischen der gealterten Probe 4 und der nicht abgepreßten 5 erkennen läßt.

2. Temperatureinfluß beim Altern.

5 Proben wurden nach dem Abpressen auf 3 g in Glasröhrchen eingeschmolzen, die mit einer capillaren Öffnung versehen waren, und dann in Dampfbädern 1 Stunde lang auf 1. 20, 2. 56, 3. 66, 4. 100 und 5. 139° erhitzt. Die Proben 3, 4 und 5 hatten dabei durch das Verdampfen von Wasser an Gewicht verloren und wurden deshalb wieder durch Wasserzugabe auf 3 g gebracht, denn wie wir früher gesehen haben, ist ein Mindestmaß von Wasser nötig, um Viscose zu erzeugen. 4 und 5 waren außerdem durch Zersetzungsprodukte gelb gefärbt.

Temperatur des Alterns		Zeit	Ausflußzeit
1.	20°	1 Stunde	202 Sekunden
2.	56°	1 „	46 „
3.	66°	1 „	32 „
4.	100°	1 „	11 „
5.	139°	1 „	11 „

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Altern bei 0°, 10° und 20° während 48 Stunden vorgenommen.

	Temperatur des Alterns	Zeit	Ausflußzeit
1.	0°	48 Stunden	93 Sekunden
2.	10°	48 „	59 „
3.	20°	48 „	28 „

Temperaturerhöhung führt schnell eine Abnahme der Viscosität herbei. Zur Einschränkung des Alterns kann man die

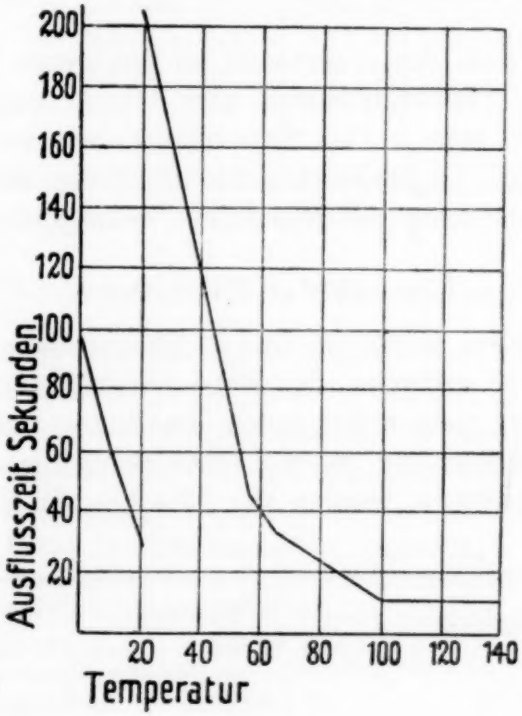


Fig. 10.

Alkalicellulose bei niederen Temperaturen aufbewahren. Tiefe Temperaturen wirken hier nicht wie beim Mercerisieren vermindernd auf die Viscosität.

3. Grad des Abpressens.

Nach zweistündigem Verbleiben in 18prozent. Natronlauge wurden 5 Proben verschieden stark abgepreßt und darauf

24 Stunden in einem Thermostaten bei 20° aufbewahrt. Um eine gleichmäßige Lösung zu geben wurden sie dann sämtlich auf 3 g abgepreßt. Derselbe Versuch wurde nochmals für eine Alterungsdauer von 24 Stunden durchgeführt.

abgepreßt auf	Ausflußzeit	
	24 Stdn. gealtert	48 Stdn. gealtert
1. 2,6 g	nicht vollkommen gelöst	
2. 3 g	38 Sekunden	22 Sekunden
3. 4 g	57 „	22 „
4. 5,5 g	74 „	32 „
5. nicht abgepreßt	157 „	63 „

Das Maximum des Alterns ist an bestimmte Verhältnisse von Cellulose, Natriumhydroxyd und Wasser zueinander gebunden. Wenn man zuviel Natronlauge, wie im Versuch 1, entfernt, verläuft die Reaktion nicht vollständig, und man kann das Altern nicht mehr viscosimetrisch verfolgen.

4. Einfluß der Belichtung.

Von 2 Proben wurde die eine 24 Stunden lang dem Tageslicht und dabei zeitweise der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Die andere war gleichzeitig durch Umhüllung mit schwarzem Papier vollkommen vor jeder Lichtwirkung geschützt. Bei einem Parallelversuch wurden die Flaschen 72 Stunden lang belichtet.

Einwirkung	Ausflußzeiten bei Belichtung	
	von 24 Stdn.	von 72 Stdn.
belichtet	96 Sekunden	63 Sekunden
abgeblendet	122 „	89 „

Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen beim Altern etwa 0° und war für beide Proben immer dieselbe.

D. Sulfidieren.

1. Einfluß der Schwefelkohlenstoffmenge.

Nach dem Abpressen auf 3 g wurden 4 Proben mit 1. 0,4, 2. 0,6, 3. 1 und 4. 2 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Beim

Lösen der Reaktionsprodukte machten sich Unterschiede bemerkbar. Probe 2 verhielt sich normal, während 3 und 4 nur allmählich quollen und sich lösten. Die Farben der Lösungen waren auch verschieden; 1 und 2 waren gelb, 3 hatte gelbbraune und 4 braune Farbe; 1 war außerdem nicht vollkommen gelöst. Der Schwefelkohlenstoffüberschuß wurde vor dem Lösen mit Natronlauge nicht durch Absaugen im Vakuum entfernt, wie es in der Technik zu geschehen pflegt.

Schwefelkohlenstoffmenge	Ausflußzeit
1. 0,4 ccm	nicht vollkommen gelöst
2. 0,6 „	196 Sekunden
3. 1,0 „	222 „
4. 2,0 „	304 „

Mit wachsender Schwefelkohlenstoffmenge steigt die Viscosität der Lösungen.

2. Einwirkungsdauer des Schwefelkohlenstoffs.

Vorversuche hatten ergeben, daß nach 5 Stunden die Bildung des Dithiokohlensäureesters beendet ist. Läßt man das Reaktionsprodukt länger stehen, so findet ein starker innerer Abbau statt, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

Dauer der Sulfidierung	Ausflußzeit
1. 4 Stunden	191 Sekunden
2. 6 „	182 „
3. 29 „	64 „

Die Sulfidierung ist unter den gegebenen Bedingungen nach etwa 4 Stunden beendet; in der folgenden Zeit bis zur Lösung spaltet das anwesende Natriumhydroxyd die Cellulose immer weiter auf.

3. Temperatur der Sulfidierung.

5 Proben wurden mit 0,6 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und dann in Thermostaten von verschiedenen Temperaturen 6 Stunden lang aufbewahrt:

Temperatur	Farbe des Produkts	Ausflußzeit
1. +30°	dunkelgelb	72 Sekunden
2. +20°	gelb	183 „
3. +10°	hellgelb	—
4. 0°	„	—
5. −10°	gelblich angefärbt	—

Die verschiedene Farbe der Reaktionsprodukte ließ schon die ungleiche Geschwindigkeit der Sulfidierung erkennen. Die Proben 3—5 lösten sich nicht vollkommen in Natronlauge; bei 4 und 5 schieden sich sogar Schwefelkohlenstofftropfen wieder aus. Beim Versuch 1 mußte der Deckel mit einer Bindung auf die Flasche gepreßt werden, um ein Entweichen der Schwefelkohlenstoffdämpfe zu verhindern. Man sieht deutlich, daß die Sulfidierungsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig ist. Je tiefer diese ist, desto langsamer verläuft die Reaktion und tritt bei −10° innerhalb 6 Stunden kaum ein.

E. Das Lösen.

Zur Prüfung der Frage, in welcher Weise der Alkaligehalt der Lösung die Viscosität beeinflußt, wurden 5 Proben nach dem Sulfidieren in verschieden starker Natronlauge gelöst:

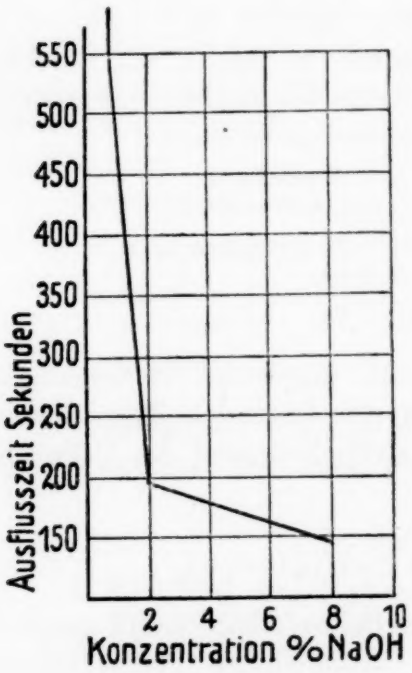


Fig. 11.

Konzentration der Lauge	Ausflußzeit
1. 8 %	148 Sekunden
2. 4 %	180 „
3. 2 %	197 „
4. 0,8 %	540 „
5. 0 %	2160 „

Die hier gefundenen Ausflußzeiten sind nicht genau miteinander zu vergleichen, da erstens die spezifischen Gewichte der Lösungen und zweitens die Viscositäten der angewandten Natronlaugen verschieden sind. Aber diese Fehler verursachen keine so großen Unterschiede,

wie sie hier auftreten. Man sieht, daß mit steigender Alkalimenge die Viscosität stark abnimmt. Die in Wasser gelöste Probe 5 zeigte bald nach dem Lösen Trübungserscheinungen, die mit der beginnenden Koagulation in Zusammenhang stehen.

Die Viscosität scheint eine Funktion der in der Lösung vorhandenen OH-Ionen zu sein. Von drei Proben zu je 20 g Viscoselösung, die 6 % Cellulose enthielt, wurde die erste mit 100 ccm doppelt normaler Natronlauge, die zweite mit 100 ccm doppelt normalem Ammoniak und die letzte mit 100 ccm Wasser verdünnt. 2 Stunden nach dem Verdünnen hatten sie folgende Viscositäten:

Lösungsmittel	Ausflußzeit
1. Natronlauge	76 Sekunden
2. Ammoniak	278 „
3. Wasser	361 „

Nach 4 Tagen war die Probe 3 und nach 5 Tagen die Probe 2 koaguliert. Die Probe 1 war nach einem Monat noch flüssig und koagulierte nur sehr langsam.

F. Reifen der Viscoselösung.

1. Einfluß der Zeit.

Wenn man eine Viscoselösung stehen läßt, so verändert sich ihre Viscosität. Ebenso wie bei dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Lösen hängt auch beim Reifen die Zu- und Abnahme der Viscosität von der freien Alkalimenge ab. Versuche, die mit Lösungen, die nach der anfangs beschriebenen Methode hergestellt waren, ausgeführt wurden, ergaben die folgenden Werte:

Reifungszeiten	Ausflußzeiten		
	Versuch a	b	c
1. 16 Stunden	192 Sekunden	197 Sekunden	180 Sekunden
2. 18 „	188 „	192 „	174 „
3. 42 „	135 „	136 „	127 „
4. 66 „	92 „	105 „	91 „
5. 90 „	65 „	76 „	70 „
6. 133 „	38 „	49 „	45 „
7. 164 „	29 „	37 „	34 „
8. 186 „	24 „	28 „	29 „
9. 212 „	19 „	23 „	24 „
10. 236 „	17 „	20 „	21 „
11. 260 „	15 „	18 „	19 „

Aus den Zahlen und der Kurve erkennt man den regelmäßig fortschreitenden Abbau des Cellulosekomplexes. Die Viscosität der Lösung hat im Augenblick des Lösens einen bestimmten Wert, den man zwar nicht experimentell bestimmen, wohl aber durch Extrapolieren feststellen kann, und der in unserem Beispiel zwischen 220 und 250 Sekunden Ausflußzeit

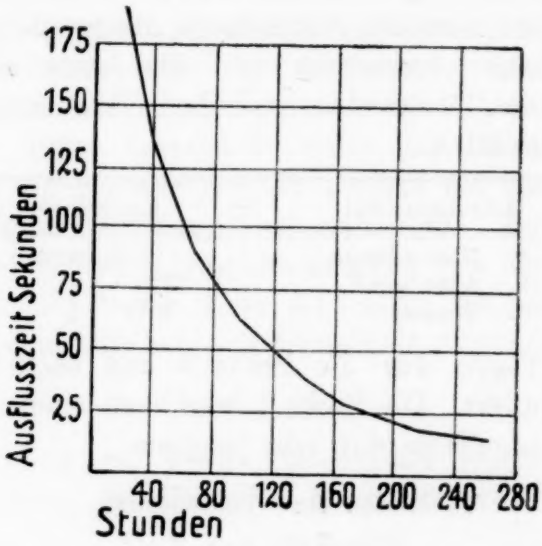


Fig. 12.

liegt. Die Ausflußzeit und somit auch die Aufspaltung erreicht schließlich ein Minimum, bei welchem die Werte sich lange Zeit kaum verändern. Erst nach einigen Wochen trat bei unserem Beispiel wieder eine Zunahme der Viscosität ein, die mit der Koagulation endete.

2. Einfluß der Temperatur auf das Reifen.

Die Geschwindigkeit der Abnahme der Viscosität wird durch die Temperatur, bei der die Lösung reift, bestimmt. Temperaturerhöhung beschleunigt, die Erniedrigung verlangsamt den Reifungsprozeß. Eine Lösung von Viscose, die eine Ausflußzeit von 164 Sekunden besaß, wurde in drei Teile geteilt. Die Reifung der einzelnen Teile erfolgte bei 30°, 20° und 0°. Um vergleichbare Werte zu bekommen, mußten die Messungen der Viscosität sämtlich bei 20° ausgeführt werden;

deshalb wurden zu jedem Versuch 25 ccm entnommen und diese auf 20° eingestellt.

Zeit	Ausflußzeiten		
	30°	20°	0°
1. 0 Stunden	164 Sekunden	164 Sekunden	164 Sekunden
2. 16 „	87 „	117 „	138 „
3. 24 „	60 „	95 „	124 „
4. 40 „	33 „	63 „	102 „

Die Reifung in der Kälte erfolgt sehr viel langsamer als bei erhöhter Temperatur.

Wie wir oben unter E. gesehen haben, wird die Viscosität durch den Gehalt an Natriumhydroxyd beeinflußt. In gleicher Weise ist auch der Reifungsvorgang von der Konzentration des Natriumhydroxyds abhängig. Große Mengen freien Alkalis machen die Lösung dünnflüssig und beeinträchtigen die freiwillige Koagulation. Ist dagegen nur wenig Natriumhydroxyd in der Lösung enthalten, so steigt die Viscosität an, und das Produkt koaguliert bald. Eine normal hergestellte Probe wurde in 200 ccm Wasser gelöst, und auf diese Weise eine 4prozentige Lösung von Cellulose hergestellt, um meßbare Werte zu bekommen. 16 Stunden nach dem Lösen betrug die Ausflußzeit 152 Sekunden, nach 36 Stunden war sie auf 212 Sekunden gestiegen, und nach weiteren 24 Stunden war die Masse koaguliert und deshalb nicht mehr meßbar. In diesem Falle tritt also von Anfang an eine Zunahme der Viscosität ein.

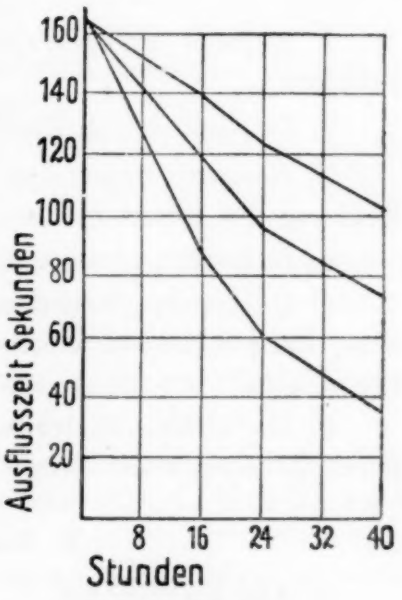


Fig. 13.

Anwendung viscosimetrischer Messungen zur Unterscheidung von Zellstoffen.

Mit Hilfe von Viscositätsmessungen kann man Zellstoffe, die in der Industrie gebraucht werden, unterscheiden und einteilen. Diese haben je nach Herkommen und Isolierungsart verschiedene Eigenschaften, die sich in der inneren Reibung der daraus hergestellten Lösungen äußern. Zur Untersuchung benutzten wir Zellstoffe, die wir der Liebenswürdigkeit einiger Zellstoffabriken verdankten.

A. Sulfitzellstoffe.

a) Hergestellt nach dem Mitscherlich-Verfahren durch Kochung mit indirektem Dampf.

1. Zellstoff der A.-Fabrik, „ungebleichte Ia bleichfähige Cellulose".

2. Zellstoff der A.-Fabrik, „gebleichte Cellulose".

b) Hergestellt nach dem Ritter-Kellner-Verfahren durch Kochung mit direkter Dampfzufuhr.

3. B.-Fabrik, „gebleichte weiche Cellulose" aus Fichtenholz.

4. C.-Fabrik, „Stapelfasercellulose", gebleicht, aus Fichtenholz, hergestellt bei Höchsttemperatur von 145° und Druck von 5 Atm.

5. D.-Fabrik, „Edelcellulose in Papierform", deren Inkrusten durch Behandeln mit Alkali bzw. Alkalicarbonat entfernt waren.

B. Natronzellstoffe.

a) Aus Fichtenholz.

6. E.-Fabrik, „ungebleichter Natronzellstoff".

b) Aus Stroh.

7. F.-Fabrik, „gebleichter Strohstoff".

Zum Vergleiche wurden noch

8. die Baumwolle, die von uns gewöhnlich benutzt wurde,

9. cottonisierter Flachs, den wir Herrn Prof. Dr. Waentig, Dresden, verdankten und

10. Paulykunstseide herangezogen.

Von den Zellstoffen wurden zuerst die üblichen analytischen Daten festgestellt:

Nr.	Wasser %	Asche %	Harz %	Rohfaser %	Cellulose %	Pentosan %	Kupferzahl
1	7,70	0,38	1,06	96,42	93,74	4,31	1,70
2	7,77	0,55	1,06	97,81	94,84	4,32	1,15
3	8,64	1,08	0,73	95,76	93,52	4,77	6,20
4	7,84	0,57	0,82	97,63	95,68	4,89	2,70
5	6,93	0,67	0,17	98,63	96,99	2,33	0,95
6	7,20	1,84	0,30	95,49	91,49	5,92	0,15
7	8,82	3,21	0,66	90,26	75,52	24,30	1,22

Der Wassergehalt ist auf das Ausgangsmaterial berechnet, die übrigen Angaben beziehen sich auf absolut trockenes Material.

Der Feuchtigkeitsgehalt wurde mit etwa 3—4 g Material durch Trocknung in einem elektrisch geheizten Exsiccator unter vermindertem Druck festgestellt.

Die zur Wasserbestimmung benutzte Substanz wurde verascht und bis zur Konstanz geglüht, um den Aschengehalt zu bestimmen.

Die Feststellung des Harzgehaltes erfolgte durch Extraktion mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol in einem Bessonkölbchen.[1])

Rohfaser und Cellulose wurden nach der Methode von Heuser und Haug[2]) bestimmt.

Im Ausgangsmaterial erfolgte weiterhin noch die Bestimmung des Pentosangehaltes[3]) und der Kupferzahl nach der Methode von Hägglund.[4])

Die verschiedenen Zellstoffe wurden nach der angegebenen Methode in Viscose übergeführt, und die Viscositäten der Lösungen gemessen. Dabei ist zu bedenken, daß beim Einwiegen von 1 g lufttrockner Substanz durch den Feuchtigkeitsgehalt eine kleine Differenz hervorgerufen wurde. Ebenso

[1]) Renker, Bestimmungsmethoden, Berlin 1910, S. 20.

[2]) Z. f. angew. Chem. **31**, 99 (1918).

[3]) Tollens, Z. f. angew. Chem. **15**, 508 (1902) und Tollens, Handbuch d. Kohlehydrate 1914, S. 135.

[4]) Papierfabrikant **17**, 301 (1919).

verursachte die Löslichkeit von Begleitsubstanzen (Oxycellulose, Pentosan usw.) in Natronlauge einen Fehler, der das genaue Vergleichen der Resultate beeinträchtigt. Ohne Berücksichtigung dieser kleinen Fehlerquellen kann man aber bei den Zellstoffen typische Unterschiede der Viscosität erkennen:

Art	Ausflußzeit	Bemerkung
1. Fabr. A ungebleicht .	24 Sekunden	klar gelöst
2. Fabr. A gebleicht .	17 „	„ „
3. Fabr. B gebleicht. .	9 „	„ „
4. Fabr. C gebleicht. .	11 „	„ „
5. Fabr. D gebl. . . .	26 „	„ „
6. Fabr. E ungebleicht	13 „	„ „
7. Strohstoff gebleicht .	etwa 10 „	nicht klar gelöst
8. Baumwolle	190 „	klar gelöst
9. cotton. Flachs . . .	etwa 13 „	nicht klar gelöst
10. Paulyseide	4 „	klar gelöst

Aus der Zusammenstellung sieht man, daß die Lösungen aus Zellstoff bei weitem nicht so hohe Viscositäten wie die aus Baumwolle aufweisen. Hierin liegt wohl der Hauptgrund dafür, daß man lange nicht in der Lage war, Holzzellstoff auf Viscosekunstseide zu verarbeiten. Die stark gebleichten Zellstoffe, die hohe Kupferzahlen besitzen, zeigen eine geringe Viscosität. Stroh und Flachs konnten nicht einwandfrei beurteilt werden, da sie nicht vollkommen in Lösung gingen. Bemerkenswert ist die geringe Viscosität der Viskose aus Paulyseide. Das beste Material stellen die Zellstoffe 1 und 6 dar.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese der Depside der Isoferulasäure.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 7. Juli 1923.)

Vor kurzem teilte ich[1]) die erste für die Darstellung der Isoferulasäure geeignete Synthese mit und als Anwendung dieses Verfahrens stellte ich zunächst die bisher noch unbekannten Depside der Isoferulasäure dar. Das dazu nötige Chlorid der Isoferulasäure bereitete ich nach E. Fischer und K. Hoesch[2]), indem ich Isoferulasäure zunächst in alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester in Carbomethoxyisoferulasäure überführte. Diese Verbindung wurde mittels Phosphorpentachlorid in das krystallisierende Carbomethoxyisoferuloylchlorid verwandelt. Daraus wurde durch Kuppelung mit einer alkalischen Lösung von Paraoxybenzoesäure die Carbomethoxyisoferuloyl-p-oxybenzoesäure erhalten, die bei vorsichtiger Verseifung mit Ammoniak die Isoferuloyl-p-oxybenzoesäure lieferte. In gleicher Weise wurde aus Carbomethoxyisoferuloylchlorid und Metaoxybenzoesäure die Carbomethoxyisoferuloyl-m-oxybenzoesäure erhalten, die durch Abspaltung der Carbomethoxygruppe in die Isoferuloyl-m-oxybenzoesäure überging.

Experimenteller Teil.

Carbomethoxyisoferulasäure.

15 g Isoferulasäure wurden in 156 ccm n-Natronlauge gelöst, mit einer Kältemischung gut abgekühlt und nach und

[1]) Dies. Journ. [2] **104**, 132 (1922).
[2]) Ann. Chem. **391**, 347 (1912).

nach 8,5 g chlorkohlensaures Methyl unter kräftigem Schütteln hinzugefügt. Nach dem Verschwinden des Geruchs des Chlorkohlensäuremethyls wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Carbomethoxyverbindung ausfällt; sie wurde mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 85%; Schmp. 223—224° unter Zersetzung.

0,1317 g gaben 0,2762 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6$:		Gefunden:
C	57,14	57,19 %
H	4,76	4,80 „ .

Carbomethoxy-isoferuloylchlorid.

9,2 g scharf getrocknete Carbomethoxyisoferulasäure wurden in 12 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid gelöst, mit 9,2 g gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt und 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde das Phosphoroxychlorid im Vakuum aus einem 35° nicht übersteigenden Bade abdestilliert. Der Rückstand wurde in 500 ccm siedendem Ligroin gelöst und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorid aus.

0,2101 g gaben 0,1101 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	13,11	12,94 %.

Farblose Nadeln, die bei 84° schmelzen.

Carbomethoxy-isoferuloyl-p-oxybenzoesäure.

1,6 g Paraoxybenzoesäure wurden in 24 ccm n-Natronlauge gelöst und durch Eiswasser gut abgekühlt; dann wurden nach und nach eine acetonische (75 ccm) Lösung von 3,2 g Carbomethoxy-isoferuloylchlorid unter kräftigem Schütteln hinzugefügt. Die Flüssigkeit nimmt bald neutrale Reaktion an und beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt die Carbomethoxy-isoferuloyl-p-oxybenzoesäure aus. Zur Reinigung wird sie aus Aceton umkrystallisiert.

0,1605 g gaben 0,3598 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_8$:		Gefunden:
C	61,27	61,13 %
H	4,33	4,29 „ .

Farblose Krystalle, die bei 206—207° schmelzen; leicht löslich in warmem Aceton und Alkohol.

Isoferuloyl-p-oxybenzoesäure.

Zur Abspaltung der Carbomethoxygruppe wurden 2,5 g in 5 ccm Pyridin gelöst, 20 ccm n-Ammoniak hinzugefügt und 4 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei das Depsid ausfällt, das aus heißem Aceton umkrystallisiert wurde.

0,1608 g gaben 0,3823 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_6$:		Gefunden:
C	64,95	64,80 %
H	4,49	4,69 „ .

Farblose Krystalle, die unter vorherigem Erweichen bei 217—218° schmelzen; leicht löslich in warmem Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Carbomethoxy-isoferuloyl-m-oxybenzoesäure.

Die Säure wurde genau wie die p-Verbindung hergestellt und aus verdünntem Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 80%. Farblose Krystalle, die bei 203—204° schmelzen.

0,1620 g gaben 0,3650 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_8$:		Gefunden:
C	61,27	61,44 %
H	4,33	4,49 „ .

Isoferuloyl-m-oxybenzoesäure.

Auch die Abspaltung der Carbomethylgruppe verläuft wie bei der p-Verbindung. Farblose Krystalle aus Aceton, die bei 191—192° schmelzen.

0,1583 g gaben 0,3778 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_6$:		Gefunden:
C	64,96	65,06 %
H	4,45	4,62 „ .

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Über die Bildung von Diketocamphan (Ketocampher) und von Diketofenchan (Ketofenchon) bei der Oxydation des Camphers bzw. des Fenchons mit Chromsäure.

Von

J. Bredt.

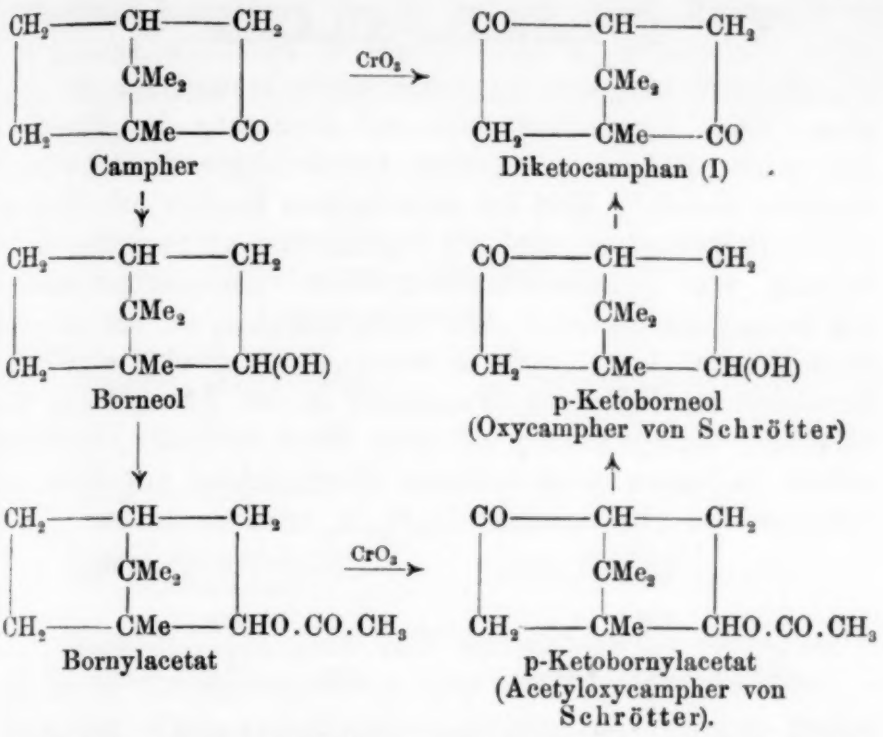
(Eingegangen am 22. August 1923.)

I. Diketocamphan (Ketocampher).

Schon vor längerer Zeit war im hiesigen organischen Laboratorium die Beobachtung gemacht worden, daß bei der Oxydation des Camphers mit Chromsäure in Eisessiglösung eine Verbindung entstand, die mit dem von v. Baeyer und Villinger[1]) durch Oxydation des Camphers mit Kaliumpersulfat (Caros Reagens) erhaltenen Campholid einige Ähnlichkeit hatte. Die weitere Untersuchung zeigte aber, daß dieser Stoff keine Lactoneigenschaften besaß und daß er zwei Wasserstoffe weniger enthielt, als das Campholid. Um die Konstitution der neuen Verbindung festzustellen, wurde in Gemeinschaft mit A. Goeb[2]) die Oxydation des Schrötterschen „Oxycamphers", welcher mit Campholid isomer ist, ausgeführt. Dabei erhielten wir das Diketocamphan, dessen Konstitution als die eines para-Diketons der Campherreihe festgestellt werden konnte. Dieses Diketocamphan erwies sich, wie erwartet, als identisch mit dem unmittelbaren Chromsäureoxydationsprodukt des Camphers. Beide Vorgänge sind in folgendem Schema zusammengefaßt:

---

[1]) Ber. **32**, 3625 (1899).
[2]) Dies. Journ. [2] **101**, 273 (1921).



Tollens und Fittig[1]) versuchten die Oxydation des Camphers mit Chromsäure durchzuführen, ohne eine Einwirkung feststellen zu können. Im Jahre 1879 wiederholte Ballo[2]) diese Versuche, indem er Campher mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzte. Er erhielt eine Säure $C_6H_{10}O_4$, welche er als Adipinsäure ansprach. Kachler[3]) identifizierte dann die Ballosche Säure mit Camphoronsäure: $C_9H_{14}O_6$.

Diese Versuche zeigen, daß bei der Chromsäureoxydation des Camphers in Gegenwart einer Mineralsäure Aufspaltung des Campherringes erfolgt unter Bildung einer Säure der Fettreihe. Im Gegensatz hierzu haben wir bei der direkten Oxydation des Camphers mit Chromsäure durch besondere Modifizierung der Versuchsbedingungen ein Oxydationsprodukt erhalten, in dem das Campherskelett noch vollständig erhalten ist. Spaltungsprodukte, wie Camphersäure usw., bildeten sich dabei nur in sehr geringer Menge.

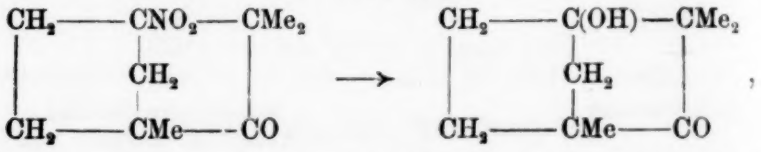
Die Oxydation des inaktiven synthetischen Camphers lieferte gleichfalls ein p-Diketocamphan mit dem Schmp. 210°.

---

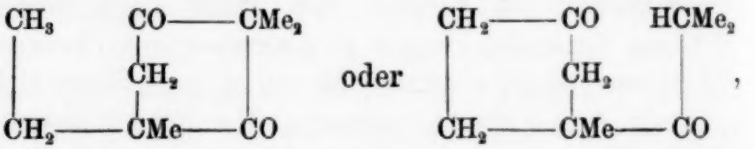
[1]) Ann. Chem. **129**, 371 (1864).
[2]) Ber. **12**, 1598 (1879). [3]) Ber. **13**, 487 (1880).

II. Diketofenchan (Ketofenchon).

Fenchon ist gegen Oxydationsmittel beständiger als Campher. Diese Eigenschaft kann zur Reinigung des Fenchons und seiner Befreiung von dem im Rohfenchon enthaltenen Campher dienen.[1]) Erst bei mehrtägigem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure wird der Fenchonring aufgespalten unter Bildung von Dimethyltricarballylsäure, Dimethylmalonsäure und Isocamphoronsäure.[2]) Wie beim Campher, so war es auch beim Fenchon bisher nicht gelungen, durch direkte Oxydation Sauerstoff an Stelle von Wasserstoff in den Fenchonring einzuführen. Konowalow[3]) will zwar durch indirekte Oxydation mittels Reduktion eines tertiären Nitrofenchons mit Zinn und Salzsäure ein „Oxyfenchon“ $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten haben:



jedoch haben Nametkin und Chochrjakowa[4]) für dieses „Oxyfenchon“ die Eigenschaften eines Diketons nachgewiesen und nehmen dafür eine der beiden folgenden Formeln an:



Verbindungen, die jedenfalls nicht mehr das vollständig geschlossene Fenchonskelett enthalten.

Ein Produkt von der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ beschrieben Blumann und Zeitschel[5]); sie erhielten es in 1—2 prozent. Ausbeute neben Fenchon bei der Oxydation von Fenchylalkohol mittels Natriumchromat und Schwefelsäure. Sie schrieben ihm die Konstitution eines Lactons der Oxy-

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. **263**, 131 (1891); **272**, 102 (1892); **286**, 104 (1895).

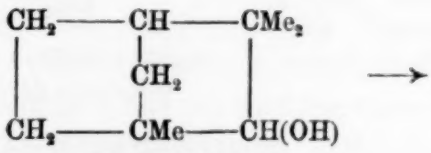
[2]) Gardner u. Cockburn, Journ. Chem. Soc. **73**, 708 (1898) und Chem. Zentralbl. **1899**, I, 285.

[3]) Chem. Zentralbl. **1904**, I, 282.

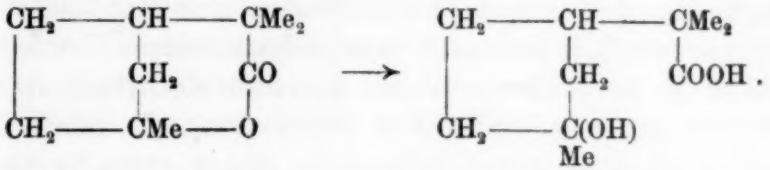
[4]) Chem. Zentralbl. **1916**, II, 255; vgl. a. a. O. **1923**, II, 1012.

[5]) Ber. **42**, 2698 (1909).

dihydrofencholensäure zu, da es sich durch Erwärmen mit 10 prozent. Kalilauge zu der letzteren aufspalten ließ, mithin also auch kein Produkt mit unverändertem Fenchonskelett darstellte.



Fenchylalkohol



Lacton der Oxydihydrofencholensäure

Oxydihydrofencholensäure

Endlich möge noch kurz die biologische Oxydation von Fenchon Erwähnung finden, über die Rimini[1]) berichtet:

Aus Harn von Hunden, welche mit Fenchon vergiftet wurden, läßt sich das Bariumsalz einer Glykuronsäure isolieren, die bei der Spaltung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Oxyfenchon $C_{10}H_{16}O_2$ gibt. Welche Konstitution es hat, ist nicht bekannt. Rimini glaubt, daß es mit dem von Czerny[2]) aus Fencholensäure durch Lösen in Schwefelsäure und darauf folgendes Vermischen mit Eis erhaltenen Körper $C_{10}H_{16}O_2$ vom Schmp. 77° identisch sei. Es reagiert weder sauer, noch mit Phenylisocyanat, noch mit Kaliumpermanganat.[3]) Czerny vermutet in dieser Verbindung ein schwer aufspaltbares Lacton.

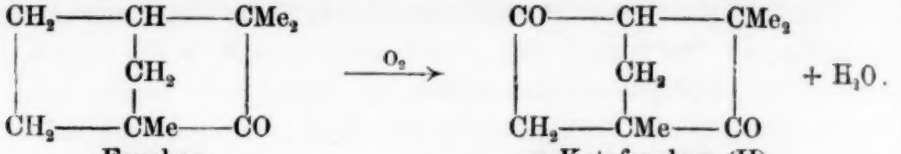
Uns ist es nun gelungen, durch Oxydation von Fenchon mit Chromsäure in Eisessiglösung ein Produkt mit vollständig intaktem Fenchonskelett zu erhalten und rein darzustellen. Die Elementaranalyse stimmte genau auf Ketofenchon $C_{10}H_{14}O_2$.

Nimmt man an, daß bei der von uns ausgeführten Oxydation des Fenchons mit Chromsäure in Eisessig ähnlich wie

---

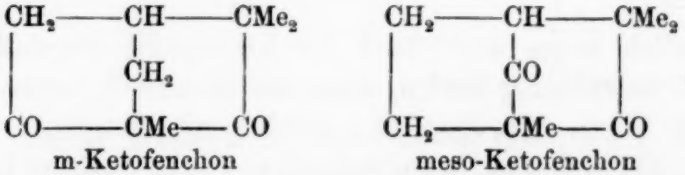
[1]) Chem. Zentralbl. 1901, I, 1227.
[2]) Ber. 33, 2293 (1900).
[3]) Beilstein, III. Aufl., Erg.-Bd. III, S. 377 (1904).

bei Campher ein Paradiketon, das p-Ketofenchon, entsteht, so läßt sich dessen Bildungsweise folgendermaßen veranschaulichen:



Fenchon — p-Ketofenchon (II)

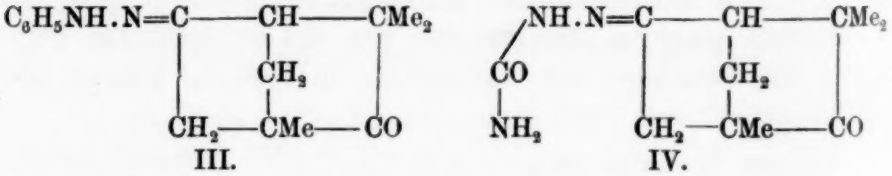
Da nun das Fenchon unter Zugrundelegung obiger von Semmler aufgestellten Formel[1]) drei verschiedene Methylengruppen an drei verschiedenen Stellen des Moleküls besitzt, so sind theoretisch auch drei verschiedene isomere Ketofenchone denkbar je nach dem, welche der drei Methylengruppen zu Carbonyl oxydiert wird. Man kann demnach unterscheiden zwischen obigem para-Ketofenchon, einem meta-Ketofenchon und einem meso-Ketofenchon:



m-Ketofenchon — meso-Ketofenchon

Wie im experimentellen Teil gezeigt wird, ist das durch Oxydation des Fenchons erhaltene Ketofenchon durchaus einheitlich, so daß nicht etwa die drei theoretisch möglichen isomeren Formen nebeneinander entstehen. Die Bromierung des Ketocamphers und des Ketofenchons, über die in einer späteren Abhandlung berichtet werden soll, liefert den Beweis, daß für letzteres die Formel eines p-Ketofenchons die wahrscheinlichste ist, daß sie also der des p-Ketocamphers entspricht.

Die neu eingetretene Carbonylgruppe wird als solche durch die Gewinnung eines Monophenylhydrazons vom Schmelzpunkt 149—150° und eines Monosemicarbazons vom Schmelzpunkt 222° charakterisiert:



III. IV.

[1]) Chem. Ztg. **103**, 1313 (1905).

Während die ursprüngliche Carbonylgruppe des Fenchons nur sehr langsam und zwar erst nach zwei Wochen mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung reagiert, wie Wallach[1]) gezeigt hat, reagiert die in Epistellung neu eingetretene Carbonylgruppe ebenso wie diejenige des Epicamphers wesentlich schneller. Aus diesem Grunde kommt es bei den innegehaltenen Versuchsbedingungen nur zur Bildung eines Monosemicarbazons. Phenylhydrazin verhält sich ebenso.

Unter den gleichen Bedingungen wie beim Campher und beim Fenchon entsteht auch aus Camphenilon ein Diketon als weißer, in Schüppchen krystallisierender Stoff, der in Wasser ziemlich leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Schmp. 64°. Die eingehende Beschreibung soll später folgen.

Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von **P. Engels, Th. Lieser** und **H. Germar.**

I. Oxydation von Japancampher mit Chromsäure.

Ausgangsmaterial: Japancampher Schmp. 177°. $[\alpha]_D = +42{,}1°$. Die Oxydation mit Eisessig–Chromsäure wurde in verschiedenen Mengenverhältnissen sowie unter Änderung der Temperatur und der Zeitdauer durchgeführt. Die Ausbeute an Diketon blieb in allen Fällen annähernd die gleiche, sie schwankte zwischen 4—5 % des angewandten Camphers, während die Ausbeute an Ketobornylacetat bei der Oxydation des Bornylacetats fast die zehnfache war.

Besondere Schwierigkeit bietet die Trennung des bei der Oxydation unverändert gebliebenen Camphers vom Diketon. Beide Verbindungen sind fest, leicht sublimierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig, Campher allerdings leichter als Diketocamphan. Dagegen ist letzteres im Gegensatz zum Campher in Wasser leichter löslich. Folgendes Verfahren hat sich für die Trennung am besten bewährt. Nach beendeter Oxydation wird zunächst der Eisessig im Vakuum abdestilliert, um bei einer neuen Oxydation Verwendung zu finden. Die zurückbleibende Chromlauge wird dann einer kurzen Wasserdampfdestillation unterworfen, um den meisten Campher abzublasen.

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. **353**, 210 (1907).

Der Destillationsrückstand wird mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit kohlensaurem Natron durchgeschüttelt, um etwa noch vorhandene Essigsäure, gebildete Camphersäure und andere saure Oxydationsprodukte zu entfernen. Der beim Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wird mit Wasser versetzt und am Rückflußkühler längere Zeit gekocht. Dabei sublimiert der unveränderte Campher in den Kühler, während das in Wasser ziemlich leicht lösliche Diketocamphan mit dem kondensierten Wasser zurückfließt. Aus der wäßrigen Lösung wird es mit Äther ausgeschüttelt, von der mit geglühtem Natriumsulfat getrockneten Lösung der Äther abdestilliert und der Rückstand aus niedrig siedendem Ligroin (am besten Pentan vom Siedep. 35°) wiederholt umkrystallisiert. Beim Abkühlen mit Eis scheidet sich das Diketocamphan krystallinisch ab und zeigt den Schmp. 210°. Der von Bredt und Goeb[1]) früher für das Diketon aus Ketoborneol angegebene Schmp. 206,5—207° steigt nach wiederholtem Umkrystallisieren dieses Produkts aus Pentan ebenfalls auf 210°.

0,2061 g gaben 0,5445 g CO_2 und 0,1585 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$: gef. für C (72,25) **−0,17** %; für H (8,49) **+0,12** %.

Von den vielen Oxydationsversuchen seien einige hier mit Zahlen angegeben:

1. 10 g d-Campher, 50 g Chromsäure, 85 g Eisessig, 3 Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen, Ausbeute: 0,6 g Diketocamphan, 6 g Campher zurückgewonnen.

2. 10 g d-Campher, 50 g Chromsäure, 75 g Eisessig, 8 Wochen bei Zimmertemperatur, Ausbeute: 0,5 g Diketocamphan, 7 g Campher zurückgewonnen.

3. 20 g d-Campher, 50 g Chromsäure, 150 g Eisessig, 20 Minuten bei 138—140°, Ausbeute: 0,8 g Diketocamphan, 11 g Campher zurückgewonnen.

4. 15 g d-Campher, 50 g Chromsäure, 150 g Eisessig, 30 Minuten bei 138—140°, Ausbeute: 0,5 g Diketocamphan, 10 g Campher zurückgewonnen.

Das Diketocamphan (Formel I) vom Schmp. 210° bildete ein Disemicarbazon, das mit dem von Bredt[1]) und Goeb dargestellten übereinstimmte (Schmp. höher als 262°).

---

[1]) Dies. Journ. [2] **101**, 288 (1921).

0,0619 g und 0,0724 g gaben 16,7 ccm N bei 21° und 743 mm und 18,9 ccm N bei 20,7° und 744,5 mm.

$C_{12}H_{20}N_6O_2$: gef. für N (30,0) + 0,62, − 0,29 %.

Die Löslichkeit des Diketons in Wasser beträgt 2,191 % bei 18°. Sie wurde dadurch ermittelt, daß 36,5 ccm einer gesättigten wäßrigen Lösung der Vakuumdestillation im schwach erwärmten Wasserbade unterworfen wurde. Im Destillierkolben blieben 0,49 g Diketon, während 0,31 g mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergingen und durch Aussalzen mit Pottasche und Ausäthern gewonnen wurden. Mithin waren in 36,5 ccm Wasser 0,8 g Diketocamphan gelöst.

II. Oxydation des inaktiven (d + l)-Camphers, Schmp. 177°, mit Chromsäure.

1. 10 g (d + l)-Campher[1]) 18 g Chromsäure, 200 g Eisessig, 4 Tage bei Zimmertemperatur am Rührwerk behandelt. Ausbeute: 0,4 g Diketocamphan, 8,5 g Campher zurückgewonnen.

2. 10 g (d + l)-Campher, 18 g Chromsäure, 150 g Eisessig, 12 Stunden kalt gerührt, dann 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Ausbeute: 0,5 g Diketocamphan, 0,7 g Campher zurückgewonnen. Schmp. des Diketocamphans 210°.

0, 1428 g gaben 0,1113 g H_2O und 0,3794 g CO_2.

$C_{10}H_{14}O_2$: gef. für C (72,25) + 0,23 %; für H (8,49) + 0,23 %.

Physiologische Wirkung des Diketocamphans im Vergleich zum Campher.

Der Epicampher steht in seiner physiologischen Wirkung auf das Herz weit hinter dem reinen natürlichen Campher,

---

[1]) Der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen inaktive Kunstcampher, Schmp. 177°, war uns von der Rheinischen Campherfabrik in Düsseldorf-Oberkassel zur Verfügung gestellt worden, wofür wir der Direktion auch an dieser Stelle unsern wärmsten Dank aussprechen. Ein früheres Rohprodukt der Fabrikation Schmp. 140—143° $[\alpha]_D = + 1{,}82°$ zeigte nach zweimaliger Behandlung mit Eisessig-Chromsäure den Schmp. 177,5° und keine optische Drehung mehr. Wenn es nicht darauf ankommt, daß ein Teil des Camphers zerstört wird, ist dies eine brauchbare Reinigungsmethode. Man erhitzt zu diesem Zweck 100 g rohen (d + l)-Campher, 30 g Chromsäure und 150 g Eisessig 30 Stunden auf dem Wasserbad und verarbeitet in der oben angegebenen Weise. Zurückgewonnen: 95 g Campher.

wie von den Velden und P. Leyden[1]) durch Versuche am Froschherzen festgestellt haben. In ihren Experimenten zeigen sie, daß der Epicampher auf das Herz erst in einer vierfach stärkeren Lösung als der natürliche Campher sich bemerkbar macht. Durch neuere Versuche[2]) machten sie die Erfahrung, daß der Epicampher selbst in dieser Konzentration in der Wirkung dem natürlichen Campher nicht gleich zu achten ist, weil seine Wirkung keine anhaltende, sondern eine rasch wieder abfallende ist.

Das p-Diketocamphan zeigt dagegen nach Versuchen, die Leo im pharmakologischen Institut der Universität Bonn[3]) an Warm- und Kaltblütern und zwar an vorbehandelten und nicht vorbehandelten Tieren angestellt hat, „in ausgesprochener Weise die Wirkung des Camphers, die es bezüglich der erregenden Wirkung auf die Großhirnrinde und der krampferregenden Wirkung noch übertrifft. Seine leichtere Löslichkeit in Wasser bietet (bei der Leoschen Camphertherapie) den Vorteil, daß man zur Erzielung des gleichen Effekts, wenigstens bei der intravenösen Injektion mit erheblich geringeren Flüssigkeitsmengen auskommt. Auch die Vertiefung der Atemzüge ist als ein Vorzug gegenüber dem Campher zu betrachten. Allerdings ist im Hinblick auf seine Giftwirkung Vorsicht bei seiner Anwendung am Menschen erforderlich."

Man kann das Diketocamphan gemäß seiner Konstitution als ein Derivat des Camphers einerseits und des Epicamphers andererseits ansehen. Die pharmakodynamische Wirkung ist aber der des Camphers ähnlich, während die physikalischen Eigenschaften z. B. die leichte Löslichkeit in Wasser und die Geruchlosigkeit, von denen des Camphers und des Epicamphers wesentlich abweichen.

III. Oxydation des Fenchons mit Chromsäure.

Die Ausbeute an Ketofenchon ist wesentlich besser als die an Ketocampher. Sie läßt sich bis auf 20 % steigern

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 223 (1914).

[2]) Archiv f. exp. Path. u. Pharmak. 80, 24 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, II, 408.

[3]) Deutsche med. Wochenschrift 48, 377 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, III, 895.

unter Rückgewinnung von 50 % unverändertem Fenchon, wenn man in der Kälte arbeitet. Die Trennung des flüssigen Fenchons vom festen Ketofenchon durch Destillation im Vakuum gelingt leichter und vollständiger als die Trennung des festen Camphers vom festen Ketocampher.

Allgemein läßt sich sagen: um eine gute Ausbeute zu zu erhalten, ist erforderlich:

1. daß die Temperatur bei der Oxydation nicht über 15° steigt,

2. daß die Chromsäure in erheblichem Überschuß zugesetzt wird,

3. daß die zugesetzte Chromsäure in Eisessig vollständig gelöst ist.

Von den vielen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Oxydationsversuchen seien die folgenden mit Zahlen angeführt:

1. 50 g Fenchon[1]) wurden in 75 g Eisessig gelöst und hierzu tropfenweise bei Zimmertemperatur unter lebhaftem Rühren eine Eisessiglösung von 77 g Chromsäure am besten in einer weithalsigen Pulverflasche mit losem Korkstopfen, durch den der Rührer läuft, hinzugefügt. Die Lösung wurde nun bei Zimmertemperatur 5 Wochen lang ständig gerührt, d. h. so lange, bis sich die rote Chromsäurelösung vollständig grün gefärbt hatte. Hierauf wurde der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und bis zur alkalischen Reaktion mit Soda versetzt. Das sich hierbei ausscheidende Öl wurde mit Äther aufgenommen und die wäßrige Lösung wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Von der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand, ein gelblich gefärbtes Öl, einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, am besten unter Zuhilfenahme eines

[1]) Das Fenchon war nach dem Verfahren von Semmler, Ber. 40, 4591 (1907), gereinigt, es zeigte den Sdp. 192—193° und $[\alpha]_D^{15,5} = +62{,}22°$. Die Reinheit des so gewonnenen destillierten Fenchons wurde durch die Semicarbazidprobe festgestellt. Nach Zusammenbringen einer wäßrigen Lösung äquimolekularer Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat mit einer alkoholischen Lösung des Fenchons war nach 2 Tagen eine kaum merkliche Trübung eingetreten.

Claisen-Kolbens. Der weitaus größte Teil bestand aus unverändertem Fenchon (24,9 g), welches unter 10,5 mm Druck bei 69° konstant überging. Sobald die Hauptmenge des Fenchons übergegangen war, wurde der Kolbeninhalt mit Äther in einen kleinen Säbelkolben übergespült. Nach einem kleinen Vorlauf bis 100° unter 10,5 mm Druck, welcher in der Hauptsache aus Fenchon bestand, ging das Ketofenchon bei 108° als farbloses Öl konstant über, wobei es in der eisgekühlten Vorlage sofort zu weißen prächtigen, nadelförmigen Krystallen erstarrte. Ausbeute 11,1 g.

2. 60 g Fenchon, 92,5 g Chromsäure 4 Wochen lang bei Zimmertemperatur gerührt. Ausbeute: 10 g Ketofenchon, 38,5 g Fenchon zurückgewonnen.

3. 25 g Fenchon, 33 g Chromsäure 4 Wochen bei Zimmertemperatur gerührt. Ausbeute: 5,7 g Ketofenchon, 12,7 g Fenchon zurückgewonnen.

4. 36 g Fenchon, 36 g Chromsäure 14 Tage lang bei Zimmertemperatur gerührt. Ausbeute: 7 g Ketofenchon, 20,2 g Fenchon zurückgewonnen.

Eigenschaften des Ketofenchons (Formel II).

Das auf diese Weise erhaltene Ketofenchon läßt sich aus Petroläther oder aus Wasser umkrystallisieren und zeigt den Schmp. 42,5—43°. Läßt man die heißgesättigte wäßrige Lösung langsam erkalten, so krystallisiert es in langen dünnen Nadeln etwa zur Hälfte wieder aus, während der Rest in der kalten Mutterlauge zurückbleibt und daraus durch Aussalzen mit Pottasche oder durch Ausäthern wiedergewonnen werden kann. Es hat einen typischen lactonartigen Geruch, der jedoch bei dem chemisch reinen Produkt nicht sehr intensiv hervortritt, ist in Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigsäure spielend leicht, in Fenchon leicht löslich und mit Wasserdämpfen erheblich flüchtig. Der Siedepunkt liegt unter 10,5 mm Druck bei 108°, es hat wie Campher die Eigentümlichkeit, am Glas zu haften und bildet in Wasser leicht übersättigte Lösungen.

0,1206 g und 0,1070 g gaben 0,3198 g und 0,2833 g CO_2, 0,0906 g und 0,0820 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$: gef. f. C (72,25) +0,09, −0,02%; f. H (8,49) −0,08, +0,09%.

0,2908 g Ketofenchon in 10,1138 g Benzol, spez. Gew. 0,879. $[\alpha]_D^{15,5} = +75,18°$; 0,1375 g Ketofenchon in 6,2077 g Benzol, spez. Gew. 0,8817; $[\alpha]_D^{24°} = +75,78°$.

Monophenylhydrazon des Ketofenchons (Formel III).

2 g Ketofenchon wurden in wenig Äthylalkohol gelöst und hierzu eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin hinzugefügt. Nachdem von Verunreinigungen abfiltriert worden war, wurde die Lösung sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden begann die Ausscheidung feiner, noch gelblich gefärbter Nadeln, die sich aus Äthylalkohol umkrystallisieren ließen. Nach viermaligem Umkrystallisieren waren die Nadeln weiß und zeigten den Schmp. 149—150°, wobei Zersetzung eintrat.

0,2075 g gaben 20,2 ccm N bei 19,5° und 751 mm.

$C_{16}H_{20}N_2O$: gef. für N (10,93) +0,27 %.

Monosemicarbazon des Ketofenchons (Formel IV).

Die Darstellung eines Semicarbazons des Ketofenchons wurde unter den verschiedensten Bedingungen versucht, jedoch waren die Ausbeuten im allgemeinen sehr unbefriedigend, als störendes Nebenprodukt trat stets das Hydrazodicarbonamid[1]) auf.

1,1 g Ketofenchon wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1,65 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,5 g Natriumacetat versetzt. Da die Lösung trüb war, wurde noch so viel Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Dann wurde das Gemisch zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 24 Stunden hatte sich das Semicarbazon in feinen Krystallnädelchen abgeschieden. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 222—223°.

0,1212 g gaben 20,0 ccm N bei 17,5° und 745,5 mm.

$C_{11}H_{17}N_3O_2$: gef. für N (18,83) +0,19 %.

[1]) Thiele, Ann. Chem. 270, 45 und 271, 127 (1892).

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1922/23.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 105 und 106.

Autorenregister.

Anschütz, R., Isomere u. Polymerie der Salicylide **105**, 158.
Auerhahn, A., s. R. Stollé.
v. Auwers, K., Spektrochemie der Tropanderivate **105**, 102; Spektrochemie von Verbb. mit gehäuften Konjugationen **105**, 361.
v. Auwers, K., u. G. Wegener, Valenzbeanspruchung v. Alkylen **106**, 226.

Bamberger, E., O. Böcking u. E. Kraus, β-Naphtochinon-β-diazid, und Böhmers β-Dibromchinondiazide **105**, 251.
Bamberger, E., Marie Baum u. L. Schlein, β-Naphtochinon-α-diazid **105**, 266.
Bamberger, E., u. S. Wildi, β-Naphtochinon-α-diazid u. methylalkoholisches Kali **105**, 278.
Bark, E., s. E. Beckmann.
Baum, Marie, s. E. Bamberger.
Beckmann, E., u. E. Bark, Die Beckmannsche Umlagerung von Oximen in Amide **105**, 327.
Bergdoll, s. R. Stollé.
Biltz, H., u. H. Schauder, Oxydation der Harnsäure **106**, 108.
Böcking, O., s. E. Bamberger.
Bredt, J., Bildung aus Diketocamphan (Ketocampher) und von Diketofenchan (Ketofenchon) bei der Oxydation des Camphers bzw. des Fenchons mit Chromsäure **106**, 336.
Bredt-Savelsberg, M., Versuch zur Darst. des Dihydrocampholytolactons mit Hilfe des Windausschen „Glutarsäureabbaus" **105**, 149.

Christ, Br., s. K. Elbs.
Claisen, L. (nach Versuchen von F. Kremers, F. Roth und E. Tietze), Annormale Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens und des β,γ-Dimethylbutadiens **105**, 65; s. a. Berichtigung 288.
Curtius, Th., u. G. Ehrhart, Einw. von Benzolsulfonazid auf Malonester **106**, 66.
Curtius, Th., u. W. Hechtenberg, Synthese des β-Alanins

aus Succinylglycinester **105**, 289; Synthese der γ-Aminobuttersäure aus Glutarsäureglycinester 319.
Curtius, Th., u. Fr. Schmidt, Die Zersetzung des Carbaminsäureazids $NH_2CO.N_3$ für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen **105**, 177.

Diepolder, E., Derivate des Amino-2-pyridins, des Amino-2-chinolins und des Amino-4-chinolins **106**, 41.

Ehrenstein, R., u. H. Stuewer, Arachinsäure, die Isobehensäure und die normale Eikosansäure **105**, 199.
Ehrhart, G., s. Th. Curtius.
Elbs, K., u. Br. Christ, Zur Kenntnis der beiden Methylnaphtaline; 1. Mitt.: Über α-Methylnaphtalinsulfonsäuren **106**, 17.

Grünthal, O., s. J. Tröger.

Hechtenberg, W., s. Th. Curtius.
Heller, G., Isomerisation von Nitroaldehyden **106**, 1.
Henkel, H., Dijododianilinplatine **105**, 32; s. a. A. Schleicher.
Heuser, E., u. G. Jayme, Hydrolyse des Xylans mit Salpetersäure **105**, 232; Oxydation des Xylans mit Salpetersäure **105**, 232.
Houben, J., Sandmeyersche Synthese der Chloryliminokohlensäureester u. die Formhydroximsäureester. (Experimentelles gemeinsam mit E. Pfankuch u. K. Küchling) **105**, 7; Rastsche Camphermethode zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten **105**, 27.

Jayme, G., s. E. Heuser.

Kesting, W., Cyanurphosphinimine und pyrogene Spaltung von Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure **105**, 242.
Kraus, E., Böhmers Dibromchinondiazide **105**, 264.
Kraus, E., s. E. Bamberger, O. Böcking.
Kremers, F., s. L. Claisen.
Kühling, K., s. J. Houben.

Lipp, P., Bromierung des Camphens; der Dicamphenyläther u. ein Ring-homologes Camphenilon **105**, 50.
Lipp, P., s. G. Rohde.
Luther, M., s. R. Stollé.

Mauthner, F., Depside der Isoferulasäure **106**, 333.
Meinecke, H., s. J. Tröger.
Mohr, Ernst, Modelle zur Erläuterung einiger Sätze der Symmetrielehre **105**, 93.

Nametkin, S., Die Xantogenatmethode in der Fenchon- und Isofenchonreihe **106**, 25.
Nametkin, S., u. A. Ruschentzeff, Isofenchocarbonsäure (Vorl. Mitt.) **106**, 39.

Pfankuch, E., s. J. Houben.

Rassow, B., u. M. Wadewitz, Zur Kenntnis der Viscosereaktion **106**, 266.
Rochussen, F., Neue Bestandteile des Campheröls **105**, 120.
Rohde, G., u. P. Lipp, Andreas Lipp **106**, 77.
Roth, F., s. L. Claisen.
Ruschentzeff, A., s. S. Nametkin.

Salkowski jun., H., β-Lactone der β-Oxybuttersäure, sowie die Abhängigkeit der β-Lactonspaltung von der Konstitution **106**, 253.
Schauder, H., s. H. Biltz.
Schleicher, A., H. Henkel u. L. Spies, Komplexe mit der Koordinalzahl 5 **105**, 31; Diamant- und Graphitstruktur in organischen Verbb. **105**, 350; Additionsverbb. des Aluminiumchlorids mit Kohlenwasserstoffen. Ein Beitrag zur Friedel-Craftsschen Synthese **105**, 355.
Schlein, L., s. E. Bamberger.
Schmidt, Fr., s. Th. Curtius.
Schroeter, G., u. Chr. Seidler, Die spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids **105**, 165.

v. Seelen, K., s. J. Tröger.
Seidler, Chr., s. G. Schroeter.
Spies, L., Die Konstitution des Dichlorodiäthylendiaminplatechlorids **105**, 34; s. a. A. Schleicher.
Stollé, R. (Nach Versuchen von R. Bergdoll, M. Luther, A. Auerhahn u. W. Wacker), N-substituierte Oxindole und Isatine **105**, 137.
Stuewer, H., s. R. Ehrenstein.

Tietze, E., s. L. Claisen.
Tröger, J., u. O. Grünthal, Beiträge zur Fluorescenz **106**, 173.
Tröger, J., u. H. Meinecke, Die Reaktionsfähigkeit des α-ständigen Chloratoms im Chinolin und in Chinolinderivaten **106**, 203.
Tröger, J., u. K. v. Seelen, Synthese von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen u. von α-Phenyl - β - arylsulfonchinolinen **105**, 208.

Wacker, W., s. R. Stollé.
Wadewitz, M., s. B. Rassow.
Wegener, G., s. K. v. Auwers.
Wildi, S., s. E. Bamberger.
Wolf, Kuno, Einiges über die Kohlenschwimmaufbereitung 105, 39.

Sachregister.

6-Acetoxy-3(p)-toluolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 185.

β-Acetyl-acrylsäure-äthylester, Spektrachemie (K. v. Auwers u. W. Müller) **105**, 382.

Acetylformhydroximsäureäthylester, Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) **105**, 23.

Acetyltropein (K. v. Auwers) **105**, 104, 110/11, 112.

Äthylendiaminchlorhydrat aus Bernsteinsäureazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 315.

Äthylendiphenylharnstoff (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 318.

Äthylenharnstoff (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 316.

Äthylenisocyanat (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 316.

Äthylguajakol (F. Rochussen) **105**, 122.

Äthylsorbinsäureäthylester, Spektrochemie (K. v. Auwers) **105**, 365; (K. v. Auwers u. J. Heyne) 375.

β-Alanin, Synthese des ~ aus Succinylglycinester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 289; Verh. von ~ gegen alkoholische HCl 306.

Alkalicellulose, Über ~ (B. Rassow u. M. Wadewitz) **106**, 267; Bildung der ~ 267; präparative Methode 268; analytische Methode 271; Altern der ~ 273; Isolierung und Best. der ~ 282; Aufnahme von Alkali bei verschiedener Laugenkonzentration 283; Einw. von wäßrigen Laugen auf Cellulose 286; Einw. von Natriumalkoholaten auf Cellulose 291; Erkennung des Alterns der ~ durch Trocknung mit Toluol 293; Einfluß des Alterns auf Löslichkeit und Viscosität von Nitrocellulosen 295; Einfluß des Materials u. der Herstellung auf die Viscosität von Viscoselösungen 297; durch Sulfidieren 305; Reifen d. Viscoselösung 306; Anwendung viscosimetrischer Messungen zur Unterscheidung von Zellstoffen 330.

Alkyle, Über die Valenzbeanspruchung von ~ (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 226.

Allantoin (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 109, 110, 116, 117, 130, 167.

Allantoxansäure = Oxonsäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 109.

Alloxan (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 108, 111, 115, 116, 117, 123, 124, 131, 141; ~ aus 5-Chlorpseudoharnsäure u. 5-Oxypseudoharnsäure 163.

Alloxansäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 111.

Allylpropenylcarbinol, Spektrochemie (K. v. Auwers und H. Westermann) **105**, 373.

Aluminiumchlorid, Über Additionsverbb. des ~ mit Kohlenwasserstoffen (A. Schleicher) **105**, 355; Darst. (A. Schleicher und E. Büttgenbach) 356; Triäthylbenzol-~ (nach Gustavson) 357; Triäthyl- u. Hexaäthylbenzol 358.

Amide, Beiträge zur Beckmannschen Anlagerung von Oximen in ~ (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 327.

Amidoglutarsäureglycinamid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 322.

Amidourazol (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 185, 198.

α-Amino-β(o)-anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 220.

1-Amino-4-benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 75.

α-Amino-β(p)-brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 215.
γ-Aminobuttersäure, Synthese der ~ aus Glutarsäureglycinester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 319.
Amino-2-chinolin und Amino-4-chinolin, Über Derivate des Amino-2-pyridins und der ~ ~ (L. Diepolder) **106**, 41, 54.
α-Amino-β(β)-naphtalinsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 217.
1-Amino-2-naphtol → β-Naphtochinon-α-diazid (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 271.
2-Amino-1-naphtol (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 259, 262; 2,1-Aminonaphtol → β-Naphtochinon-β-diazid 260.
α-Amino-β(p)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 222.
o-Aminophenol, Über die Einw. von Chlor-2-pyridin auf ~ (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 46.
Amino-2-pyridin, Über Derivate des ~, des Amino-2-chinolins und des Amino-4-chinolins (E. Diepolder) **106**, 41.
α-Amino-β(o)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 208.
β(o)-Anisolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 220.
α(o)-Anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 220.
α(o)-Anisolsulfon-β(2,4)-dioxy-phenylacrylnitril (J. Tröger und O. Grünthal) **106**, 196.
3(o)-Anisolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 180/81.
α-o-Anisolsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 180.
β(o)-Anisolsulfonthiocarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 221.
Arachinsäure, Über die ~, die Isobehensäure und die normale Eikosansäure (R. Ehrenstein u. H. Stuewer) **105**, 199, 200, 203.
β-Arylsulfonchinolyl-α-acrylsulfonmethane, Synthese von ~ und von α-Phenyl-β-acrylsulfonchinolinen (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 208.
Azidobernsteinsäureglycinazid, s. Azidosuccinylglycinazid.
Azidoglutarsäureglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 324.
Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 291, 305; Urethan aus ~ 305; cyclisches Isocyanol aus ~ 310.
Azoxybenzoesäure, Reduktion der Nitrosobenzoesäure zu ~ (G. Heller) **106**, 7.

Beckmannsche Umlagerung von Oximen in Amide, Beiträge zur ~ (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 327.
Benzalazin (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 191.
Benzimidopropyläther (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 243.
Benzoesäure-1,4-methylnaphtolester (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 24.
4-Benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 74.
Benzolsulfaminodiazomalonsäure (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 72.
Benzolsulfaminodiazo-malonsäureäthylester (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 73.
Benzolsulfo-β-alanin (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 312.
Benzolsulfonazid, Über die Einw. von ~ auf Malonester (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 66.
1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 73.
1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonsäureäthylester) (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 73.
1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 72.
1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonsäure (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 72.
α-Benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 204.

β-Benzolsulfonchinolyl-α-benzolsulfonmethan (J. Tröger und K. v. Seelen) **105**, 210.
Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 219; Semicarbazon 220.
3-Benzolsulfoncumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 186.
α-Benzolsulfon-β(2,4)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 197.
α-Benzolsulfon-β(2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 189.
α-Benzolsulfon-β(2,7)-dioxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 185.
α-Benzolsulfon-β(2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 192.
α-Benzolsulfon-β(β)-methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 182.
3-Benzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 178.
α-Benzolsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 177.
α-Benzolsulfon-β(o)-oxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 186.
α-Benzolsulfon-β(p)-oxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 187.
β-Benzolsulfonthiocarbostyril-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 207.
Benzophenondioxim, Einw. von Chloriden, Oxyden und Sulfaten auf ~ (E. Beckmann u. L. Bark) **105**, 342.
Berichtigung (L. Claisen) **105**, 288.
Bernsteinsäuredianilid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 318.
Bis-Naphtalenoxyd (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 277.
Böhmers β-Dibromchinondiazide, Über ~ (E. Kraus) **105**, 264.
Bornylacetat (K. v. Auwers) **105**, 108, 110/11, 114.
Bornylisovalerianat (K. v. Auwers) **105**, 108, 110/11, 115.
β(p)-Brombenzolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 216.
β(p)-Brombenzolsulfonthiocarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 217.
ω-Bromcamphen (P. Lipp) **105**, 58.
α-Brom-n-capronylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 245.
o-[α-Brom-n-capronyl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 246.
5-Brom-2-nitrosobenzoesäure (G. Heller) **106**, 11.
α-Bromönanthylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 245.
o-[α-Bromönanthyl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 246.
o-[α-Brom-palmityl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 247.
α-Brom-n-valerylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 245.
o-[α-Brom-n-valeryl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener **106**, 246.

Camphen, Bromierung (P. Lipp) **105**, 50.
Camphenilon, Ring-homologes (P. Lipp) **105**, 50.
Camphenylanaldehyd (P. Lipp) **105**, 62.
Campher, Über die Bildung von Diketocamphan (Ketocampher) u. von Diketofenchan (Ketofenchon) bei der Oxydation des ~ bzw. des Fenchons mit Chromsäure (J. Bredt) **106**, 336.
Campheröl, Über einige neue Bestandteile des ~ (F. Rochussen) **105**, 120.
cis-Camphersäure (M. Bredt-Savelsberg) **105**, 154.
n-Capronsäure im Campheröl (F. Rochussen) **105**, 135, 136.
Carbaminsäureazid, die Zersetzung des ~ $NH_2CO.N_3$ für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Th. Curtius und Fr. Schmidt) **105**, 177.
Carbanilacetal, Phenyliminokohlensäurediäthylester (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) **105**, 19.
Carbomethoxyisoferulasäure (F. Mauthner) **106**, 333.

Carbomethoxyisoferuloyl-m-oxybenzoesäure (F. Mauthner) **106**, 335.
Carbomethoxyisoferuloyl-p-oxybenzoesäure (F. Mauthner) **106**, 334.
Carbonyldiharnstoff (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 109, 115, 139.
Chinolin, Über die Reaktionsfähigkeit des α-ständigen Chloratoms im ~ und in ~-Derivaten (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 203.
β-Chloräthylidendiurethan (J. Houben) **105**, 10, 15.
β-Chloräthylidendiurethylan (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) **105**, 16.
Chloralursäure (H. Biltz und H. Schauder) **106**, 109, 112, 128; Prüfung des „~" von Schiel 164.
α-Chlor-β(o)-anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 220.
Chloratom, Über die Reaktionsfähigkeit des α-ständigen ~ im Chinolin u. in Chinolinderivaten (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 203.
p-Chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K v. Seelen) **105**, 213, Phenylhydrazon 214.
β(p)-Chlorbenzolsulfon-α-benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 214.
α(p)-Chlorbenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 213.
β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α-benzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 220.
β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α(p)-chlorbenzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 215.
β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α(β)-naphtalinsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 222.
β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α(p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 217.
α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 195.
α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(β)-methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 184.
p-Chlorbenzolsulfonmonobromaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 214.
3-p-Chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 180.
α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 179.
β(p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyrilacryläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 213ff.
p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 216; Oxim 216.
α-Chlor-β(p)-brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 216.
Chloriminokohlensäureester, Verbesserte Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 14.
α-Chlor-β(β)-naphtalinsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 218.
2-Chlor-5-nitromandelsäurenitril (G. Heller) **106**, 15.
5-Chlor-2-nitrosobenzoesäure (G. Heller) **106**, 10.
α-Chlor-β(p)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 223.
5-Chlorpseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 124.
Chlor-2-pyridin, Über die Einw. des ~ auf o-Aminophenol (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 46.
α-Chlor-β(o)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 209.
Chlorylallophansäureester (J. Houben) **105**, 11.
Chloryl-β-chloracetylidendiurethan (J. Houben) **105**, 11.
Chloryliminokohlensäureester, Sandmeyersche Synthese des ~ u. d. Formhydroximsäureester (J. Houben) **105**, 7.
Chromon s. Dimethylchromon.
Cinnamylidenessigsäureäthylester, raumisomere, Spektrochemie (K. v. Auwers **105**, 370; (K. v. Auwers u. W. Müller) 377.
allo-Cinnamylidenessigsäureäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) **105**, 378.

Cinnamylidenessigsäureester (K. v. Auwers) **105**, 367.
Citronellsäure im Campheröl (F. Rochussen) **105**, 134.
d-ψ-Cocain (K. v. Auwers) **105**, 106, 110/11, 113.
(α+1)-ψ-Cocain (K. v. Auwers) **105**, 106, 110/11, 113.
Copellidin (K. v. Auwers) **105**, 107, 110/11, 114.
Crotonylidenmalonsäurediäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna) **105**, 376.
Cyanacetylchlorid (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 171.
Cyanätholine (J. Houben) **105**, 7.
Cyanessigsäure (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 171.
Cyanessigsäurechlorid, Über die spontane Zersetzung des ~ (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 165.
Cyanursäure, Über Cyanurphosphinimine u. über pyrogene Spaltungsversuche am Äthyl- u. Methylester der norm. ~ (W. Kesting) **105**, 242; „pyrogene Spaltungsverss. an Äthyl- u. Methylester der norm. ~ 247.
Cyanursäure (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 179 ff.; Nachweis der ~ 190; (H Biltz und H. Schauder) **106**, 109 ff.
Cyanur-triphenyl-phosphinimin (W. Kesting) **105**, 246.
Cyclofenchen (S Nametkin u. A. Seliwanoff) **106**, 29.

Depside, die Synthese der ~ der Isoferulasäure (F. Mauthner) **106**, 333.
Diamant, ~ u. Graphitstruktur in org. Verbb. (A. Schleicher) **105**, 350.
Diaceton-Hydrazidosuccinylglycinhydarzid (Th. Curtius und W. Hechtenberg) **105**, 290, 304.
α-Diazonaphtalinsäure (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 270.
Dibenzal-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W Hechtenberg) **105**, 303.
α,β-Dibenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 207.
ω-2-Dibromcamphan (P. Lipp) **105**, 56.
β-Dibromchinondiazide, über Böhmers ~ (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 251, 264.
Dicamphenyläther (P. Lipp) **105**, 50, 59.
Dichinolylamine, Über Dipyridyldichinolyl- und Pyridylchinolylamine (E. Diepolder und E. Deuerlein) **106**, 53.
Di-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 215.
Dichlorylurethan (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) **105**, 16.
Dichlorylurethylan (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) **105**, 11, 18.
Dihydrocampholytolacton, Versuch zur Darst. des ~ mit Hilfe des Windausschen „Glutarsäureabbaus“ (M. Bredt-Savelsberg) **105**, 149.
Diisohexenylanilin (L. Claisen) **105**, 91.
Dijododianilinplatine, isomere (H. Henkel) **105**, 32.
Diketocamphan, Über die Bildung von ~ (Ketocampher) u. von Diketofenchan (Ketofenchon bei der Oxydation des Camphers bzw. des Fenchons (J. Bredt) **106**, 336.
Diketofenchan s. Diketocamphan.
1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril (G. Schroeter und Chr. Seidler) **105**, 175.
Dimethylallantoin (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 122, 160.
γ,γ-Dimethylallylbenzol (L. Claisen) **105**, 81.
β,γ-Dimethylbutadien, Über anormale Umsetzungen bei Derivaten d. Isoprens u. d. ~ (L. Claisen) **105**, 65; Berichtigung 288.
Dimethylbutadien-bis-hydrobromid (L. Claisen) **105**, 88.
Dimethylbutadienhydrobromid (primäres Isohexenylbromid (L. Claisen) **105**, 86.
Dimethylchromon (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 327, 329.
(Dimethyl-4,4′-dichinolyl-2,2)-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 59.

1,1'-Dimethyldinaphtyl-4,4'-disulfid (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 23.
Dimethylharnsäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 120, 122, 127, 155, 158.
7,9-Dimethylharnsäureglykol (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 123.
Dimethyloxamid (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 121, 156.
Dimethylparabansäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 116, 121, 143.
γ,γ-Dimethylpropenylbenzol (L. Claisen) **105**, 83.
β,δ-Dimethylsorbinsäureäthylester (K. v. Auwers) **105**, 366; (K. v. Auwers u. J. Heyna) 376.
2,3-Dimethylthiochromon (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 333.
2,3-Dimethyl-1-thiochromonoxim (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 333.
β,β-Dinaphtol (E. Bamberger u. S. Wildi) **105**, 278.
Dinaphtyldihydrochinon (E. Bamberger, O. Böcking und E. Kraus) **105**, 263.
1,3,5-Dioxychlornicotinsäureamid (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 167.
1,3,5-Dioxychlornicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 166.
1,4-Dioxynaphtalin (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 263.
Diphenylharnstoff (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 179.
Dipyridylamine (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 53.
Disalicylide (R. Anschütz) **105**. 158, 161.
Ditolylharnstoff (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 179.
Dixylylharnstoff (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 179, 192.

Eikosansäure (R. Ehrenstein u. H. Stuewer) **105**, 199, 204.
l-Ekgoninmethylester (K. v. Auwers) **105**, 105, 110/11, 113.

cis-**F**enchocamphersäure (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) **106**, 38.
Fenchon, Oxydation mit Chromsäure (J. Bredt) **106**, 344.
Fenchonreihe, die Xanthogenatmethode in der ~ (S. Nametkin) **106**, 25.
Fenchylalkohol (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) **106**, 28.
Fenchylen (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) **106**, 34.
Fluorescenz und spektroskopisches Verh. der Lösungen der α-Arylsulfon-β-arylacrylnitrile, sowie d. α-Arylsulfonbenzo- und -naphto-α-pyronderivate, Tabelle (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 200.
Formhydroximsäureester, Über die Sandmeyersche Synthese d. ~ (J. Houben) **105**, 7.
Formiminoester, Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) **105**, 21.
β-Formyl-α-allyl-α-phenylhydrazin (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 243.
β-Formyl-α-benzyl-α-phenylhydrazin (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 244.
Formylformamidoxim, Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) **105**, 26.

Glutarsäureglycinester, Synthese der γ-Aminobuttersäure aus ~ (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 319.
Graphit, Diamant- und ~-struktur in org. Verbb. (A. Schleicher) **105**, 350.

Harnsäure, Über die Oxydation der ~ (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 108.
Harnsäureglykol (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 116, 117, 131.
Heptatrien (K. v. Auwers u. H. Westermann) **105**, 373.
Hexäthylbenzol, Darst. (A. Schleicher u. E. Büttgenbach) **105**, 358; Einw. von Aluminiumchlorid auf ~ 359.
R-Homocamphenilon (P. Lipp) **105**, 63.
Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 322.
Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 290, 303.

Hydrazodicarbonamid (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 179, 181, 195, 197.
Hydroekgonidinäthylester (K. v. Auwers) **105**, 105, 110/11, 113.
Hydroxylamin, freies, Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) **105**, 20.

Isatine, Über N-substituierte Oxindole und ~ (R. Stollé) **105**, 137; ~ (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 335.
Isatinoxim (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 336.
N-Isoamylbenzanilid (L. Claisen) **105**, 85.
Isoamylbenzol (L. Claisen) **105**, 83.
Isobehensäure (R. Ehrenstein u. H. Stuewer) **105**, 199, 203.
Isobornylacetat (K. v. Auwers) **105**, 108, 110/11, 115.
Isofenchocarbonsäure (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) Vorl. Mitt. **106**, 39.
Isofenchonreihe, Die Xanthogenatmethode in der Fenchon- und ~ (S. Nametkin) **106**, 25.
Isofenchylalkohol (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) **106**, 33.
Isofenchylxanthogensäurederivate (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) **106**, 33.
Isoferulasäure, Die Synthese der Depside der ~ (F. Mauthner) **106**, 333; Carbomethoxy-~ 333.
Isoferuloyl-m-oxybenzoesäure (F. Mauthner) **106**, 335.
Isoferuloyl-p-oxybenzoesäure (F. Mauthner) **106**, 335.
N-prim. Isohexenylanilin (L. Claisen) **105**, 91.
Isohexenylbenzol, prim. (β,γ,γ-Trimethylallylbenzol) (L. Claisen) **105**, 90.
Isohexenylbromid (L. Claisen) **105**, 86.
N-prim. Isohexenylformanilid (L. Claisen) **105**, 91.
Isomerisation von Nitroaldehyden (G. Heller) **106**, 1.
Isopentenyl-äthyläther, prim. (L. Claisen) **105**, 80.
N-prim.-Isopentylanilin (L. Claisen) **105**, 85.
N-prim.-Isopentylbenzanilid (L. Claisen) **105**, 85.
Isopentenylbenzol, prim. (L. Claisen) **105**, 81.
N-prim.-Isopentylformanilid (L. Claisen) **105**, 84.
Isopren, Über anormale Umsetzungen bei Derivaten der ~ (L. Claisen) **105**, 65; Berichtigung 288.
Isoprendicarbonsäurediäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) **105**, 383.
Isoprendicarbonsäuredimethylester (K. v. Auwers u. W. Müller) **105**, 383.
Isoprenhydrobromid (L. Claisen) **105**, 76.

Japancampher, Oxydation mit Chromsäure (J. Bredt) **106**, 341.

Kairolin (K. v. Auwers) **105**, 108, 110/11, 114.
Ketocampher, s. Diketocamphan.
Ketofenchon, Eigenschaften des ~ (J. Bredt) **106**, 346.
Kohlenschwimmaufbereitung (K. Wolf) **105**, 39.
p-Kresylbenzyldiketon, Disemicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 252.
p-Kresyl-n-butyldiketon, Disemicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 252.
p-Kresyl-n-pentyl-diketon, Disemicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 252.
p-Kresyl-n-propyl-diketon, Disemicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 252.
p-Kresyltetrakaidecyldiketon, Dinitroosazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 249.

Lactone, Über die β-~ der β-Oxybuttersäure (H. Salkowski jun.) **106**, 253.
Lipp, Andreas (G. Rohde u. P. Lipp) **106**, 77.

Malonester, Über die Einw. von Benzolsulfonazid auf ~ (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 66.
Methyl-4-amino-2-chinolin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 58.

Methylbarbitursäure-5-iminocarbonsäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 122.
5-Methyl-2-benzyl-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 249.
5-Methyl-2-[n-butyl]-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 248.
N-Methylcamphidin (K. v. Auwers) **105**, 108, 110/11, 115.
Methyl-4-chlor-2-chinolin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 58.
α-Methylcinnamylidenessigsäureäthylester (K. v. Auwers und W. Müller) **105**, 379; β-~ 379; γ-~ 380.
N-Methyl-sym-copellidin (K. v. Auwers) **105**, 107, 110/11, 114.
5-Methyl-2,2-dibenzylcumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 250.
Methyl-4-(dichinolyl-2,2')-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 64.
Methylendichloryldiurethan (J. Houben) **105**, 11.
Methylharnsäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 125, 126.
9-Methylharnsäureglykol (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 123; Spaltung 162.
Methylnaphtaline, Zur Kenntnis der beiden ~, 1. Mitt.: Über α-Methylnaphtalinsulfonsäuren (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 17.
1,4-Methylnaphtalinsulfhydrat (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 22.
1,4-Methylnaphtalinsulfinsäure (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 22.
1,4-Methylnaphtalinsulfonamid (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 20.
1,4-Methylnaphtalinsulfonhydrazid (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 20.
Methylnaphtalinsulfonsäuren, α-~, 1. Mitt.: Über ~ (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 17ff.
1,4-Methylnaphtol (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 23.
Methyloxalursäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 116, 143.
Methyl-4-oxy-2-chinolin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 58.
5-Methyl-3-oxy-cumarilsäure, Benzyläther (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 250.
5-Methyl-2-[n-pentyl]-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 248.
5-Methyl-2-n-propyl-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 247.
N-Methylpyrrolidin-2,5-diessigsäurediäthylester (K. v. Auwers) **105**, 107, 110/11, 114.
γ-Methylsorbinsäureäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna) **105**, 376.
N-Methyl-tetrahydrochinolin (Kairolin) (K. v. Auwers) **105**, 108, 110/11, 114.
5-Methyl-2-tetrakaidecyl-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 248.
N-Methyl-2,4,6-trimethylpiperidin (N-Methyl-sym-copellidin) (K. v. Auwers) **105**, 107, 110/11, 114.
Mucondicarbonsäureester (K. v. Auwers) **105**, 372.
Muconsäurediäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) **105**, 382.

1,2-Naphtalendiazosulfid (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 275.
β(β)-Naphtalinsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 218.
α(β)-Naphtalinsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 217.
β-Naphtalinsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 221.
α(β)-Naphtalinsulfon-β(2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 196.
3(β)-Naphtalinsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 181.
α(β)-Naphtalinsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 181.
β(β)-Naphtalinsulfonthiocarbostyril-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 219.
β-Naphtochinondiazide, Entstickstoffung der ~ (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 277.
β-Naphtochinon-α-diazid, Über ~ (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 266.
β-Naphtochinon-β-diazid (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 251, 257.

1,2-Naphtohydrochinon (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 273.
1,4-Naphtohydrochinon (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 262.
Naphtohydrochinonmonomethyläther (E. Bamberger u. S. Wildi) **105**, 279.
β-Naphtol (E. Bamberger u. S. Wildi) **105**, 279.
Naphtylendiazosulfid (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 261.
Nitroaldehyde, Isomerisation von ~ auf chemischem Wege (G. Heller) **106**, 1.
o-Nitrobenzaldehyd, Umlagerung des ~ (G. Heller) **106**, 7.
o-Nitrocinnamenylglykolsäurenitril (G. Heller) **106**, 15.
2-Nitro-4-nitrosobenzoesäure (G. Heller) **106**, 11.
o-Nitrophenylmilchsäure (G. Heller) **106**, 14.
o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd (G. Heller) **106**, 15.
o-Nitrophenylmilchsäureamid (G. Heller) **106**, 14.
o-Nitrophenylmilchsäurenitril (G. Heller) **106**, 13.
Nitrosobenzoesäure, Reduktion der ~ zu Azoxybenzoesäure (G. Heller) **106**, 7.
2-Nitroso-4-nitrobenzoesäure (G. Heller) **106**, 11.
o-Nitropipernonal-cyanhydrin (G. Heller) **106**, 9.
o-Nitrosopiperonylsäure (G. Heller) **106**, 9.

Oxaldiureid (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 132.
Oxalursäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 117, 118, 121, 128, 147, 167.
Oxalursäuremethylamid (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 121, 151, 157.
Oxalursäuremethylester (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 151.
Oxalyldiureid (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 117.
Oxime, Beiträge zur Beckmannschen Umlagerung von ~ in Amide (E. Beckmann und E. Bark) **105**, 327.
Oxindole, Über N-substituierte ~ u. Isatine (R. Stollé) **105**, 137.
Oxonsäure = Allantoxansäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 109, 110.
Oxyacetylendiurein (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 118.
Oxyacetylendiureincarbonsäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 109, 111, 116, 117.
Oxybuttersäure, Über die β-Lactone der β-~ (H. Salkowski jun.) **106**, 253.
D,l-Oxyfenchensäure (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) **106**, 33.
3-Oxyhydrocarbostyril (G. Heller) **106**, 15.
Oxynaphtyldiazosulfonsäure (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 261, 262.
(Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 49.
(Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 46.
5-Oxypseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 124.

Parabansäure (H. Biltz und H. Schauder) **106**, 108, 111, 115, 131, 141.
Pentosane, Beiträge zur Kenntnis (E. Heuser) **105**, 232, 283.
β(p)-Phenetolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 223.
α(p)-Phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 222.
β(p)-Phenetolsulfonthiocarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 224.
β(p)-Phenetolsulfonthiocarbostyril-p-tolyläther (J. Tröger und H. Meinecke) **106**, 223.
β(p)-Phenetolsulfon-α(p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger und H. Meinecke) **106**, 224.
α-Phenyl-β-arylsulfonchinoline, Synthese (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 208.
α-Phenyl-β-benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 224.

α-Phenyl-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 229.

Phenyliminokohlensäurediäthylester (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) **105**, 19.

α-Phenyl-β(p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 226.

Phenyl-β-ureidopropionsäure (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 309.

Polysalicylid (R. Anschütz) **105**, 158, 163.

Propionyltropein (K. v. Auwers) **105**, 104, 110/11, 112.

Pseudopelletierin (K. v. Auwers) **105**, 106, 110/11, 113.

Pyridylchinolylamine (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 53.

Salicylide, Über die Isomerie und Polymerie der ~ (R. Anschütz) **105**, 158.

Salosalicylid (R. Anschütz) **105**, 158, 161.

Sorbinsäureäthylester (K. v. Auwers) **105**, 364; (K. v. Auwers u. J. Heyna) 375.

Sorbinsäurechlorid (K. v. Auwers u. J. Heyna) **105**, 377.

Sorbinsäurereihe, Ester der ~ (K. v. Auwers) **105**, 363.

Spektrochemie, Zur ~ von Verbb. mit gehäuften Konjugationen (K. v. Auwers) **105**, 361.

Stryphninsäure (H. Biltz und H. Schauder) **106**, 109, 112, 128; Prüfung der ~ von Gibbs 165.

Succinyldiglycinäthylester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 298, 313.

Succinyldiglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 298, 314.

Succinylglycinäthylester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 289, 302.

Succinylglycinester, Synthese des β-Alanins aus ~ (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 289.

Tetrasalicylid (R. Anschütz) **105**, 158, 162.

3(p)-Toluolsulfon-6-acetoxycumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 188.

3(p)-Toluolsulfon-7-acetoxycumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 194.

α(p)-Toluolsulfon-β(m)-acetoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 187.

β(o)-Toluolsulfon-α-benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 209.

β(o)-Toluolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 209.

α(o)-Toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 208.

α(p)-Toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 210.

β(p)-Toluolsulfonchinolyl-α(p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 212.

3(p)-Toluolsulfoncumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 186.

α(p)-Toluolsulfon-β(2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 190.

α(p)-Toluolsulfon-β(2,7)-dioxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 184.

α(p)-Toluolsulfon-β(2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 193.

α(p)-Toluolsulfon-β(2,5)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 188.

α(p)-Toluolsulfon-β(3,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 190.

α(p)-Toluolsulfon-β(β)-methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 183.

α(p)-Toluolsulfon-β(3,4)-methylendioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 191.

3-Toluolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 179.

3(p)-Toluolsulfon-6-oxycumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 188.

α(p)-Toluolsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 178.

α(p)-Toluolsulfon-β(o)-oxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 186.

β(p)-Toluolsulfonthiocarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 213.
β(o)-Toluolsulfonthiocarbostyrilarylather (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 209 ff.
β(p)-Toluolsulfonthiocarbostyril-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 212.
β(p)-Toluolsulfon-α(p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 212.
p-Tolylacetonylsulfid (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 223.
p-Tolylthioacetol (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 223.
Triäthylbenzol, Darst. (A. Schleicher u. E. Büttgenbach) **105**, 358.
Triäthylbenzolaluminiumchlorid, (A. Schleicher u. E. Büttgenbach) **105**, 357.
1, 3, 5-Trimethoxynicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 167, 176.
α, α, β-Trimethylallylalkohol (L. Claisen) **105**, 89.
β, γ, γ-Trimethylallylbenzol (L. Claisen) **105**, 90.
3, 7, 9-Trimethylharnsäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 127.
2, 4, 6-Trimethylpiperidin (sym. Copellidin) (K. v. Auwers) **105**, 107, 110/11, 114.
Tropacocain (K. v. Auwers) **105**, 106, 110/11, 113.
Tropan (K. v. Auwers) **105**, 103, 110/11, 112.
Tropan-2-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers) **105**, 105, 110/11, 113.
Tropanderivate, Zur Spektrochemie der ~ (K. v. Auwers) **105**, 102.
Tropidin (K. v. Auwers) **105**, 104, 110/11, 112.
Tropidin-2-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers) **105**, 105, 110/11, 113.
Tropin (K. v. Auwers) **105**, 104, 110/11, 112.
Tropinon (K. v. Auwers) **105**, 105, 110/11, 113.
Tropinon-2-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers) **105**, 106, 110/11, 113.

Urazol (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 179, 182, 195, 196; Entstehung aus Carbaminsäureazid 183.
Urethan aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 305.
Urinilsäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 109, 112, 128; Prüfung der „~" von Sokoloff 168.
Uroxansäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 109.

Valenzbeanspruchung, Über die ~ von Alkylen (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 226.
β-Vinylacrylsäureäthylester (K. v. Auwers) **105**, 364; (K. v. Auwers u. J. Heyna) 374.
Viscose, Beiträge zur Kenntnis der ~-reaktion (B. Rassow u. M. Wadewitz) **106**, 266.

Windaus scher „Glutarsäureabbau", Versuch zur Darst. des Dihydrocampholytolactons mit Hilfe des ~ (M. Bredt-Savelsberg) **105**, 149.

Xanthogenatmethode, die ~ in der Fenchon- u. Isofenchonreihe (S. Nametkin) **106**, 25.
Xanthogensäureamid (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) **106**, 34.
Xanthin (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 131.
Xylan, die Hydrolyse des ~ mit verd. Salpetersäure (E. Heuser u. G. Jayme) **105**, 232; Oxydation d. ~ mit Salpetersäure 283.
Xylose aus Xylan (E. Heuser u. G. Jayme) **105**, 236; Best. nach Bertrand 238.

Formelregister.

C_2-Gruppe.

$C_2H_3O_2N_3$ Urazol (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 196.
$C_2H_4O_2N_2$ Formylformamidoxim (J. Houben) **105**, 26.
$C_2H_5O_2N$ Formhydroximsäuremethylester (J. Houben) **105**, 25.

— 2 IV —

$C_2H_3O_2NCl_2$ Dichlorylurethylan (J. Houben) **105**, 18.

C_3-Gruppe.

$C_3H_3O_3N_3$ Cyanursäure (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 190.
$C_3H_4O_4N_2$ Oxalursäure (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 148, 149.
$C_3H_6ON_2$ Äthylenharnstoff (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 316.
$C_3H_6O_3N_4$ Carbonyldiharnstoff (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 139.
$C_3H_7O_2N$ Formhydroximsäureäthylester (J. Houben) **105**, 22.

— 3 IV —

C_3H_2ONCl Cyanacetylchlorid (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 172.
$C_3H_5O_2NCl_2$ Dichlorylurethan (J. Houben) **105**, 17.

C_4-Gruppe.

$C_4H_4O_2N_2$ Äthylenisocyanat (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 316.
$C_4H_6O_3N_4$ Allantoin (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 167.
$C_4H_6O_4N_2$ Oxalursäuremethylester (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 151.
$C_4H_6O_4N_4$ Oxaldiureid (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 133.
$C_4H_7O_3N_3$ Oxalursäuremethylamid (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 157.
$C_4H_8O_2N_2$ symm. Dimethyloxamid (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 156.
$C_4H_9O_2N$ Formhydroximsäure-n-propylester (J. Houben) **105**, 25.

C_5-Gruppe.

$C_5H_8OBr_2$ α-Brom-n-valerylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 245.
$C_5H_8O_2N_3$ Verbindung (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 317.
$C_5H_9O_3N$ Acetylformhydroximsäureäthylester (J. Houben) **105**, 23.

C_6-Gruppe.

$C_6H_{11}Br$ Dimethylbutadienhydrobromid (L. Claisen) **105**, 87.
$C_6H_{12}O$ α,α,β-Trimethylallylalkohol (L. Claisen) **105**, 89.
$C_6H_{12}Br_2$? Dimethylbutadienbishydrobromid (L. Claisen) **105**, 88.

— 6 III —

$C_6H_5O_5N_3$ Säure(?) (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 159/160.
C_6H_7OCl Sorbinsäurechlorid (K. v. Auwers u. J. Heyna) **105**, 377.
$C_6H_7O_3N_3$ Cyclisches Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 310.
$C_6H_{10}OBr_2$ α-Brom-n-capronylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 245.

$C_6H_{13}O_3N_5$ Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 303.

— 6 IV —

$C_6H_3O_2N_2Cl$ 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 173.

$C_6H_5O_3N_2Cl$ 1,3-Dioxy-5-chlornicotin-säureamid (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 175.

$C_6H_{11}O_4N_2Cl$ β-Chloräthylidendiurethylan (J. Houben) **105**, 16.

C_7-Gruppe.

C_7H_{10} Heptatrien (K. v. Auwers u. H. Westermann) **105**, 373.

$C_7H_{10}O_2$ β-Vinylacrylsäureäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna) **105**, 374.

$C_7H_{10}O_3$ β-Acetylacrylsäureäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) **105**, 382.

$C_7H_{12}O$ Allylpropenylcarbinol (K. v. Auwers u. H. Westermann) **105**, 373.

$C_7H_{14}O$ Isopentenyläthyläther, prim. (L. Claisen) **105**, 80.

— 7 III —

$C_7H_4O_5N_2$ 3-Nitro-4-nitrosobenzoesäure (G. Heller) **106**, 11.
2-Nitroso-4-nitrobenzoesäure (G. Heller) **106**, 11.

$C_7H_{10}O_3N_4$? Spaltungsprodukt des cyclischen Urethans aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 312.

$C_7H_{12}OBr_2$ α-Brom-önanthylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 245.

$C_7H_{13}O_3N_3$ Amidoglutarsäureglycinamid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 322.

$C_7H_{15}O_3N_5$ Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 323.

— 7 IV —

$C_7H_4O_3NBr$ 5-Brom-2-nitrosobenzoesäure (G. Heller) **106**, 11.

$C_7H_5O_2N_2Cl$ 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitril, Monomethyläther (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 175.

C_8-Gruppe.

$C_8H_{12}O_2$ Sorbinsäureäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna) **105**, 375.

— 8 III —

$C_8H_4ON_2$ o-Cyanphenylisocyanat (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 337.

$C_8H_5O_5N$ o-Nitrosopiperonylsäure (G. Heller) **106**, 10.

$C_8H_6O_5N_2$ 2-Nitro-4-Nitrosobenzoesäuremethylester (G. Heller) **106**, 12.

$C_8H_{11}O_4N$ Succinylglycinäthylester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 302.

$C_8H_{13}O_4N_3$ Urethan aus dem cyclischen Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 311.

$C_8H_{16}O_4N_6$ Succinyldiglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 314.

— 8 IV —

$C_8H_6O_5N_2S$ Isatinoxim, sulfuriert (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 338.

$C_8H_7O_2N_2Cl$ 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 176.

$C_8H_9O_4N_5S$ 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 75.
$C_8H_{15}O_4N_2Cl$ β-Chloräthylidendiurethan (J. Houben) **105**, 10, 15.

C_9-Gruppe.

$C_9H_{14}O_2$ α-Methylsorbinsäureäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna) **105**, 375; γ-~ 376.
$C_9H_{19}N$ N-Methyl-2,4,6-trimethylpiperidin (N-Methyl-sym-copellidin (K. v. Auwers) **105**, 107.

— 9 III —

$C_9H_6O_5N_2$ o-Nitropiperonal-cyanhydrin (G. Heller) **106**, 9.
$C_9H_8O_3N_2$ o-Nitrophenylmilchsäurenitril (G. Heller) **106**, 13.
$C_9H_9O_5N$ o-Nitrophenylmilchsäure (G. Heller) **106**, 14.
$C_9H_{10}O_3N_2$ 1,3,5-Trimethoxynicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr. Seidler) **105**, 176.
$C_9H_{10}O_4N_2$ o-Nitrophenylmilchsäureamid (G. Heller) **106**, 14.

— 9 IV —

$C_9H_7O_5N_3S$ 1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 73.
$C_9H_8O_4N_4S$ 4-Benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 75.
$C_9H_9O_3ClS$ p-Chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 214.
$C_9H_{14}O_4NCl$ Glutarsäureglycinester-Halbchlorid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 322.

— 9 V —

$C_9H_8O_3ClBrS$ p-Chlorbenzolsulfonmonobromaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 214.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{16}$ Fenchylen (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) **106**, 35.
Cyclofenchen (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) **106**, 30.
$C_{10}H_8O_2$ Naphtohydrochinon (E. Bamberger, O. Böcking und E. Kraus) **105**, 263, 274.
$C_{10}H_{14}O_4$ Muconsäurediäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) **105**, 383.
$C_{10}H_{15}Br$ ω-Bromcamphen (P. Lipp) **105**, 58.
$C_{10}H_{16}O_2$ α-Äthylsorbinsäureäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna) **105**, 375.
β,δ-Dimethylsorbinsäureäthylester (K. v. Auwers und J. Heyna) 376.
$C_{10}H_{16}O_3$ D,l-Oxyfenchensäure (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) **106**, 33.
$C_{10}H_{16}Br_2$ ω-2-Dibromcamphan (P. Lipp) **105**, 57.
$C_{10}H_{18}O$ Fenchylalkohol (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) **106**, 29.

— 10 III —

$C_{10}H_6ON_2$ β-Naphtochinon-β-diazid (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 258.
β-Naphtochinon-α-diazid (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 270, 272.

$C_{10}H_6N_2S$ Naphtylendiazosulfid (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 261.
1,2-Naphtalendiazosulfid (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 277.

$C_{10}H_8O_3N_2$ o-Nitrocinnamenylglykolsäurenitril (G. Heller) **106**, 15.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ o-Cyanphenylcarbaminsäureäthylester (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 338.

$C_{10}H_{10}O_3N_4$ 1,8-Dimethyl-allantoin (H. Biltz u. H. Schauder) **106**, 160.

$C_{10}H_{12}ON_2$ β-Formyl-α-allyl-α-phenylhydrazin (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 243.

$C_{10}H_{12}O_3N_2$ Phenyl-β-ureidopropionsäure (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 309.

$C_{10}H_{13}ON$ Benzimidopropyläther (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 243.

$C_{10}H_{19}O_5N_3$ Urethan aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 305.

— 10 IV —

$C_{10}H_8O_4N_2S$ Oxynaphtyldiazosulfonsäure (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) **105**, 261, 262.

$C_{10}H_{16}ONCl$ Nitrosylchlorid aus Fenchylen (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) **106**, 37.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{14}$ Isopentenylbenzol, prim. (γ,γ-Dimethylallylbenzol) (L. Claisen) **105**, 81.

$C_{11}H_{16}$ Isoamylbenzol (L. Claisen) **105**, 84.

$C_{11}H_{15}Br$ Isopentenylbenzol, Hydrobromid (L. Claisen) **105**, 82.

$C_{11}H_{10}O_2$ Naphtohydrochinonmonomethyläther (E. Bamberger und S. Wildi) **105**, 280.

$C_{11}H_{10}S$ 1,4-Methylnaphtalinsulfhydrat (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 23.

$C_{11}H_{15}N$ N-prim.-Isopentylanilin (L. Claisen) **105**, 85.

$C_{11}H_{16}O_3$ Isofenchocarbonsäure (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) **106**, 39.

$C_{11}H_{16}O_4$ Crotonylidenmalonsäurediäthylester (K. v. Auwers und J. Heyna) **105**, 376.
cis-Fenchocamphersäure (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) **106**, 38.

$C_{11}H_{21}N$ N-Methylcamphidin (K. v. Auwers) **105**, 109.

— 11 III —

$C_{11}H_9O_2N_3$ (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin, Nitrosamin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 48.

$C_{11}H_9O_3N$ Naphtohydrochinonmonomethyläther, Nitroderivat (E. Bamberger u. S. Wildi) **105**, 281.

$C_{11}H_{10}O_2S$ 1,4-Methylnaphtalinsulfinsäure (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 22.

$C_{11}H_{11}O_2N$ Dimethylchromon, Oxim (E. Beckmann u. E. Bark) **105**, 330.

$C_{11}H_{12}N_2J$ Dipyridyl-2,2′-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 54.

$C_{11}H_{12}O_2N$ Phenyliminokohlensäurediäthylester, Carbanilacetal (J. Houben) **105**, 19.

$C_{11}H_{10}ON_2$? Keton der C_{10}-Reihe, Semicarbazon (P. Lipp) **105**, 61.
Camphenylanaldehyd, Semicarbazon (P. Lipp) **105**, 62.
R-Homocamphenilon, Semicarbazid (P. Lipp) **105**, 63.

$C_{11}H_{21}O_5N_3$ Urethan aus Azidoglutarsäureglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 324.

— 11 IV —

$C_{11}H_{11}O_5N_3S$ 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 74.

$C_{11}H_{11}O_2NS$ 1,4-Methylnaphtalinsulfonamid (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 20.

$C_{11}H_{14}O_2N_2S$ 1,4-Methylnaphtalinsulfonhydrazid (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 20.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{16}$ Isohexenylbenzol, prim. (β, γ, γ-Trimethylallylbenzol) (L. Claisen) **105**, 90.

$C_{12}H_{18}$ Isohexylbenzol (L. Claisen) **105**, 90.

$C_{12}H_{12}O_2$ β-Methylcinnamylidenessigsäure (K. v. Auwers u. H. Müller) **105**, 380; γ-~ 381.

$C_{12}H_{12}O_6$ Carbomethoxyisoferulasäure (F. Mauthner) **106**, 334.

$C_{12}H_{14}O_2$ 5-Methyl-2-n-propyl-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 247.

$C_{12}H_{17}N$ N-prim. Isohexenylanilin (L. Claisen) **105**, 91.

$C_{12}H_{17}Br$ Isohexenylbenzol (β,γ,γ-Trimethylallylbenzol), Hydrobromid (L. Claisen) **105**, 90.

— 12 III —

$C_{12}H_{11}O_5Cl$ Carbomethoxyisoferuloylchlorid (F. Mauthner) **106**, 334.

$C_{12}H_{12}O_3S$ 1,4-Methylnaphtalinsulfonsäuremethylester (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 21.

$C_{12}H_{14}O_3N_4$ Anilid aus dem cycl. Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 313.

$C_{12}H_{15}ON$ N.-prim.-Isopentylformanilid (L. Claisen) **105**, 85.

$C_{12}H_{15}O_2Br$ o-[α-Brom-n-valeryl]-p-kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 246.

$C_{12}H_{20}O_6N_2$ Succinyldiglycinäthylester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 314.

$C_{12}H_{21}O_3N_5$ Diaceton-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 304.

— 12 IV —

$C_{12}H_{13}ON_2J$ (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 48.

— 12 V —

$C_{12}H_{14}O_3NClS$ α-Chlor-β(p)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 223.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{14}O_2$ Cinnamylidenessigsäureäthylester (K. v. Auwers und W. Müller) **105**, 377; allo-~ 378.

$C_{13}H_{16}O_2$ 5-Methyl-2-[n-butyl]-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 248.

— 13 III —

$C_{13}H_{14}O_3S$ 1,4-Methylnaphtalinsulfonsäureäthylester (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 21.

$C_{13}H_{16}O_3N_4$ p-Toluidid aus dem cycl. Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 313.

$C_{13}H_{17}O_2Br$ o-[α-Brom-n-capronyl]-p-kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 246.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{11}N_3$ Pyridyl-2-chinolyl-2-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 62.

$C_{14}H_{12}N_2$ Benzalazin (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 191.

$C_{14}H_{16}O_2$ α-Methylcinnamylidenessigsäureäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) **105**, 379; β-~ 380, γ-~ 381.

$C_{14}H_{18}O_2$ 5-Methyl-2-[n-pentyl]-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 248.

— 14 III —

$C_{14}H_{14}ON_2$ β-Formyl-α-benzyl-α-phenylhydrazin (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 244.

$C_{14}H_{19}O_2Br$ o-[α-Bromönanthyl]-p-kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 246.

$C_{14}H_{22}O_4N_6$ p-Kresyl-n-propyl-diketon, Disemicarbazon (Monohydrat) (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 252.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{13}N_3$ (Pyridyl-2)-(methyl-4-chinolyl-2,2)-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 63.

— 15 III —

$C_{15}H_{14}N_3J$ Pyridyl-2-chinolyl-2-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 63.

$C_{15}H_{24}O_4N_6$ p-Kresyl-n-butyldiketon, Disemicarbazon, Monohydrat (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 252.

— 15 IV —

$C_{15}H_{11}O_2NS$ α-Benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 206.

$C_{15}H_{11}O_4NS$ α-Benzolsulfon-β(2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 192.

$C_{15}H_{12}O_5Cl_2S_2$ Di-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 215.

$C_{15}H_{13}O_5ClS_2$ Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 219.

— 15 V —

$C_{15}H_{10}O_2NClS$ α(p)-Chlorbenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 213.

$C_{15}H_{10}O_3NBrS$ β(p)-Brombenzolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 216.

$C_{15}H_{10}O_4NClS$ α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 195.

$C_{15}H_{11}O_2N_2BrS$ α-Amino-β(p)-brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 215.

$C_{15}H_{15}O_2N_2ClS$ p-Chlorbenzolsulfonaceton, Phenylhydrazon (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 214.

— 15 VI —

$C_{15}H_9O_2NClBrS$ α-Chlor-β(p)-brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 216.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{14}O_2$ 5-Methyl-2-benzyl-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 249.

— 16 III —

$C_{16}H_{13}ON_3$ (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 51.

$C_{16}H_{16}N_3J$ (Pyridyl-2)-(methyl-4-chinolyl-2)-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 64.

$C_{16}H_{18}O_2N_4$ Äthylendiphenylharnstoff (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 318.

$C_{16}H_{26}O_4N_6$ p-Kresyl-n-pentyl-diketon, Disemicarbazon, Monohydrat (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 252.

— 16 IV —

$C_{16}H_{13}O_2NS$ α(o)-Toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 208.
α(p)-Toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 211.

$C_{16}H_{13}O_2NS_2$ β(p)-Toluolsulfonthiocarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 213.

$C_{16}H_{13}O_3NS$ β(o)-Toluolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 209.
α(o)-Anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 220.

$C_{16}H_{13}O_3NS_2$ β(o)-Anisolsulfonthiocarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 221.

$C_{16}H_{13}O_4NS$ α(o)-Anisolsulfon-β(2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 196.
β(o)-Anisolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 220.
Toluolsulfon-β(2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 194.
α(p)-Toluolsulfon-β(2,5)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 188.
α(p)-Toluolsulfon-β(3,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 191.

$C_{16}H_{13}O_4N_5S$ 1-Amino-4-benzolsulfamino-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol, Benzalverb. (Th. Curtius u. G. Ehrhart) **106**, 76.

$C_{16}H_{14}O_2N_2S$ α-Amino-β(o)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 208.

$C_{16}H_{14}O_3N_2S$ α-Amino-β(o)-anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 220.

$C_{16}H_{15}O_5ClS_2$ p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 216.

— 16 V —

$C_{16}H_{12}O_3NClS$ α-Chlor-β(o)-anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 221.

$C_{16}H_{16}O_5NClS_2$ p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 216.

$C_{16}H_{16}O_5N_3ClS_2$ Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton, Semicarbazon (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 220.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{14}O_4$ 5-Methyl-3-oxycumarilsäure, Benzyläther (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 250.

$C_{17}H_{14}O_6$ Isoferuloyl-m-oxybenzoesäure (F. Mauthner) **106**, 335.
Isoferuloyl-p-oxybenzoesäure (F. Mauthner) **106**, 335.

— 17 III —

$C_{17}H_{20}ON_2$ Dixylylharnstoff (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) **105**, 192.

— 17 IV —

$C_{17}H_{13}O_4NS$ α(p)-Toluolsulfon-β(3,4)-methylendioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 191.

$C_{17}H_{15}O_2NS$ 1,4-Methylnaphtalinsulfanilid (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 21.

$C_{17}H_{15}O_3NS$ α(p)-Phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 222.

$C_{17}H_{15}O_3NS_2$ β(p)-Phenetolsulfonthiocarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 224.

$C_{17}H_{15}O_4NS$ α-Benzolsulfon-β(2,4)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 97.

β(p)-Phenetolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 223.

α-Benzolsulfon-β(2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 189.

$C_{17}H_{16}O_3N_2S$ α-Amino-β(p)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 222.

— 17 V —

$C_{17}H_{14}O_3NBrS$ β(p)-Brombenzolsulfoncarbostyriläthyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 217.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{13}N_3$ Dichinolyl-2,2-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 56.

$C_{18}H_{27}N$ Diisohexenylanilin (L. Claisen) **105**, 92.

— 18 III —

$C_{18}H_{12}ON_4$ Dichinolyl-2,2′-amin, Nitrosamin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 57.

$C_{18}H_{19}ON$ N-prim.-Isopentylbenzanilid (L. Claisen) **105**, 85.

$C_{18}H_{20}O_2N_4$ Dianilid aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 309.

$C_{18}H_{21}ON$ N-Isoamylbenzanilid (L. Claisen) **105**, 86.

$C_{18}H_{22}O_4N_6$ p-Kresylbenzyldiketon, Disemicarbazon, Monohydrat (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 252.

— 18 IV —

$C_{18}H_{15}O_4NS$ α(p)-Toluolsulfon-β(m)-acetoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 187.

$C_{19}H_{17}O_4NS$ α(p)-Toluolsulfon-β(2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 190.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{15}N_3$ Methyl-4-(dichinolyl-2,2′)-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 64.

$C_{19}H_{16}O_8$ Carbomethoxyisoferuloyl-m-oxybenzoesäure (F. Mauthner) **106**, 335.

Carbomethoxyisoferuloyl-p-oxybenzoesäure (F. Mauthner) **106**, 334.

— 19 III —

$C_{19}H_{16}N_3J$ Dichinolyl-2,2′-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 57.

$C_{19}H_{21}ON$ N-prim.-Isohexenylanilin, Benzoylderivat (L. Claisen) **105**, 91.

— 19 IV —

$C_{19}H_{13}O_2NS$ α(β)-Naphtalinsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 217.

$C_{19}H_{13}O_3NS$ α-Benzolsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 178.
β(β)-Naphtalinsulfoncarbostyril (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 218.

$C_{19}H_{13}O_4NS$ α-Benzolsulfon-β(2,7)-dioxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 186.
α(β)-Naphtalinsulfon-β(2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 196.

$C_{19}H_{14}O_2N_2S$ α-Amino-β(β)-naphtalinsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 218.

$C_{19}O_{15}O_5ClS_2$ β-Naphtalinsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 222.

$C_{19}H_{21}O_5NS_2$ β(p)-Phenetolsulfon-α(p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. M. Meinecke) **106**, 224.

— 19 V —

$C_{19}H_{12}O_3NClS$ α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 180.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{12}O_2$ Bis-Naphtalenoxyd (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) **105**, 278.

$C_{20}H_{14}O_2$ β,β-Dinaphtol (E. Bamberger u. S. Wildi) **105**, 279.

$C_{20}H_{17}N_3$ (Dimethyl-4,4′-dichinolyl-2,2)-amin (E. Diepolder und E. Deuerlein) **106**, 59.

$C_{20}H_{30}O$ Dicamphenyläther (P. Lipp) **105**, 60.

— 20 III —

$C_{20}H_{14}O_7N_6$ Pyridyl-2-chinolyl-2-amin, Monopikrat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 62.

$C_{20}H_{16}ON_4$ (Dimethyl-4,4′-dichinolyl-2,2)-amin, Nitrosamin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 61.

$C_{20}H_{18}N_3J$ Methyl-4-(dichinolyl-2,2′)-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 65.

$C_{20}H_{21}O_3N_5$ Dibenzal-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 304.

— 20 IV —

$C_{20}H_{15}O_3NS$ α-Benzolsulfon-β(β)-methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 183.

$C_{20}H_{15}O_3NS$ α(p)-Toluolsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 179.

$C_{20}H_{15}O_4NS$ α(o)-Anisolsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 180.

$C_{20}H_{15}O_4NS$ α(p)-Toluolsulfon-β(2,7)-dioxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 185.

— 20 V —

$C_{20}H_{14}O_3NClS$ α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(β)-methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 184.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{20}N_3J$ (Dimethyl-4,4'-dichinolyl-2,2)-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) **106**, 61.

$C_{21}H_{23}O_3N_5$ Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) **105**, 323.

— 21 IV —

$C_{21}H_{15}O_2NS$ α-Phenyl-β-benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 224.

$C_{21}H_{17}O_3NS$ β(β)-Naphtalinsulfoncarbostyriläthyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 219.

$C_{21}H_{17}O_3NS$ α(p)-Toluolsulfon-β(β)-methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 184.

— 21 V —

$C_{21}H_{14}O_2NClS$ α-Phenyl-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 229.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{18}S_2$ 1,1'-Dimethyldinaphtyl-4,4-disulfid (K. Elbs u. Br. Christ) **106**, 23.

— 22 IV —

$C_{22}H_{17}O_2NS$ α-Phenyl-β(p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 226.

$C_{22}H_{17}O_3NS_2$ β(o)-Anisolsulfonthiocarbostyrilphenyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 221.

$C_{22}H_{17}O_4NS_2$ β-Benzolsulfonchinolyl-α-benzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 212.

— 22 V —

$C_{22}H_{15}O_4NCl_2S_2$ β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α(p)-chlorbenzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 216.

$C_{22}H_{16}O_2NClS_2$ β(p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyril-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 214.

$C_{22}H_{16}O_4NClS_2$ β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α-benzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 221.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{20}O_2$ 5-Methyl-2,2-dibenzylcumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 250.

$C_{23}H_{36}O_2$ 5-Methyl-2-tetrakaidecylcumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 248.

— 23 III —

$C_{23}H_{37}O_2Br$ o-[α-Brom-palmityl]-p-kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 247.

— 23 IV —

$C_{23}H_{15}O_3NS$ α(β)-Naphtalinsulfon-β(β)-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) **106**, 181.

$C_{23}H_{19}O_2NS_2$ β(o)-Toluolsulfonthiocarbostyril-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 209.

$C_{23}H_{19}O_4NS_2$ β(p)-Toluolsulfon-α(p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 212.

— 23 V —

$C_{23}H_{18}O_4NClS_2$ β(p) - Chlorbenzolsulfonchinolyl - α(p) - toluolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 217.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{21}O_3NS_2$ β(p)-Phenetolsulfonthiocarbostyril-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 224.

$C_{24}H_{21}O_4NS_2$ β(p)-Toluolsulfonchinolyl-α(p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 213.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{19}O_2NS_2$ β(β)-Naphtalinsulfonthiocarbostyril-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) **106**, 219.

— 26 V —

$C_{26}H_{18}O_4NClS_2$ β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α(β)-naphtalinsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) **105**, 222.

C_{35}-Gruppe.

$C_{35}H_{46}O_5N_6$ p-Kresyltetrakaidecyldiketon, Dinitroosazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) **106**, 249.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Vorlesungen über Gas-Theorie

von

Dr. Ludwig Boltzmann

weil. Prof. der theoretischen Physik an der Universität Wien

I. Teil: **Theorie der Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden.** 3. unveränderter Abdruck. IV, 204 Seiten. 1923. Gz. 6, geb. Gz. 8.4

II. Teil: **Theorie van der Waals, Gase mit zusammengesetzten Molekülen; Gasdissoziation; Schlußbemerkungen.** 3. unveränderter Abdruck. X, 265 Seiten. 1923. Gz. 7, geb. Gz. 9.4

Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik

von

Dr. Ludwig Boltzmann

weil. Prof. der theoretischen Physik an der Universität Wien

I. Teil: **Prinzipe, bei denen nicht Ausdrücke nach der Zeit integriert werden, welche Variationen der Koordinaten oder ihrer Ableitungen nach der Zeit enthalten.** 3. Abdruck. X, 241 Seiten mit 16 Figuren. 1922. Gz. 7, geb. Gz. 10

II. Teil: **Die Wirkungsprinzipe, die Lagrange'schen Gleichungen und deren Anwendungen.** 2. unveränderter Abdruck. IX, 336 Seiten mit 10 Figuren im Text. 1922. Gz. 10, geb. Gz. 13

Die Stellung der Relativitätstheorie

in der geistigen Entwicklung der Menschheit

von

Prof. Dr. Joseph Petzoldt

Zweite verbesserte und vermehrte Auflage

VIII, 98 Seiten mit 2 Abbild. im Text. 1923. Gz. 2.7, geb. Gz. 4

Die Röntgenstrahlen

von

Prof. Dr. Paul Cermak

Sonderdruck aus dem „Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus", Band III

IV, 180 Seiten mit 112 Abbildungen im Text. 1923. Gz. 4, geb. Gz. 6

Der deutsche Verkaufspreis ergibt sich aus Multiplikation der Grundzahl mit der jeweils geltenden Schlüsselzahl. Der sich ergebende Verkaufspreis wird in Goldmark fakturiert. Lieferung nach dem Ausland in der Währung des betr. Landes. Grundzahl = Schweiz. Franken 1,25.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Werkstoffe

Handwörterbuch der technischen Waren und ihrer Bestandteile

Unter Mitwirkung zahlreicher wissenschaftlicher Mitarbeiter

herausgegeben von

Prof. Dr. Paul Krais

Drei Bände

Band I. **A—F.** XII, 529 Seiten mit über 270 Abbildungen im Text und auf 21 Tafeln. 1921.

Band II. **G—R.** 784 Seiten mit 214 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel. 1922.

Band III. **S—Z.** 728 Seiten mit 148 Abbildungen im Text und auf 6 Tafeln. 1922.

Preis des vollständigen Werkes Gz. 60, geb. 78
Nach dem Ausland schweiz. Fr. 76.—, geb. Fr. 100.—

Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen

Von

Paul Walden

o. Prof. und Direktor des chem. Instituts der Universität Rostock

X und 515 Seiten mit 3 Abbild. im Text. 1923. Gz. 24, geb. 28

Bildet Band XIII von „Bredigs Handbuch der angewandten und physikalischen Chemie"

Eine Ergänzung zu Band I (Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen) Behandelt ein Gebiet, das trotz vieler Literatur in letzter Zeit über theoretische Forschung von Zusammenhängen zwischen Ionisation, Löslichkeit, Atomstruktur usw. bisher keine ausführliche zusammenfassende Experimentalarbeit auf Tatsachen und geschichtlichen Werdegang gelegt. Verf. bürgt für gediegene Behandlung des Stoffes.

Der deutsche Verkaufspreis ergibt sich aus Multiplikation der Grundzahl mit der jeweils geltenden Schlüsselzahl. Der sich ergebende Verkaufspreis wird in Goldmark fakturiert. Lieferung nach dem Ausland in der Währung des betr. Landes. Grundzahl = Schweiz. Franken 1,25.

Metzger & Wittig, Leipzig.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 215.

LEIPZIG, 1924.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

BAND 107.

LEIPZIG, 1924.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 107.

(Neue Folge.)

Erstes bis viertes Heft.

(März 1924.)

Seite

E. Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane. VII. Die Kalischmelze des Xylans. Von Emil Heuser und Jakob Roth 1

Walther Dilthey: Zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridone. (Über arylierte Pyridine. IV.) Bearbeitet von Chr. Ammon und A. Ebert 7

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Otto Fischer: Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminoazokörpern mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (II) 16

Erik Hägglund: Zur Kenntnis der Acetonbildung aus Acetaten. Nach Versuchen von E. O. Hedman 50

Mitteilung aus dem organ.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Maria Bredt-Savelsberg: Über die Enolisierung des Camphers 65

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

167. Theodor Curtius und Paul Alfred Bleicher: Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetrigsäure 86

Seite

168. Theodor Curtius und Erwin Kenngott: Über das Azid der m-Nitrozimtsäure 99

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Metadimethoxyphenyl-äthyl- und -methylketons 103

A. E. Tschitschibabin und P. A. Moschkin: Über die Kondensation des Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd 109

A. E. Tschitschibabin: Über Kondensationen der Aldehyde mit Ammoniak zu Pyridinbasen 122

Fünftes bis achtes Heft.

(April 1924.)

A. E. Tschitschibabin: Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd . . . 129

A. E. Tschitschibabin, P. A. Moschkin und L. S. Tjaschelowa: Kondensation von Acetaldehyd mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd 132

A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Die Untersuchung von Reaktionsprodukten, die beim Erwärmen des Paraldehyds mit dem Aldehydammoniak sich bilden 138

A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak 145

A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Über die Synthese des Pyridins aus Aldehyden und Ammoniak . . 154

Friedrich Wolff: Vergiftungsversuche an Nickelkatalysatoren 159

Otto Haehnel: Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken und die Eigenschaften solcher Lösungen 165

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

169. Theodor Curtius und Rudolf Gund: Überführung der n-Butan-α-β,β-tricarbonsäure in ihr Triazid und in Aminomethyläthylketon 177

A. Kötz und Th. Steche: Über die stufenweise Oxydation des Citronellols und Geraniols 193

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

A. Benrath: Beiträge zur Kenntnis des Dibenzoylhydrazins und seiner Metallverbindungen. (Gemeinsam mit den Herren P. Giesler und O. Gärtner)

A. Schleicher: Der Molekülkrystall. Röntgenspektroskopie und Konstitution 225

Erich Rosenhauer: Über Chinolinfarbstoffe (I) 232

Neuntes bis zwölftes Heft.

(Mai 1924.)

R. Ahlberg: Stereoisomerie und sterische Umlagerungen bei α-Thio- und α-Sulfondicarbonsäuren 241

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und O. Jordan: Über Anilido-flavone . 330

K. Brand und O. Stallmann: Über Thiophenole. VI. Über Thiophenoläther des Triphenylmethans und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen . . . 358

K. Brand und W. Vogt: Über Thiophenole. VII. Eine einfache Darstellungsweise von p-Methylmercapto- und p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol 383

Ernst Mohr: Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten 391